

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE de NANCY I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard GEORGE

- * -

SUJET :

ETUDE PAR DILATOMETRIE DES DEFAUTS
LACUNAIRES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
DANS LE CADMIUM

- * -

soutenue le 15 Janvier 1975 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. G. Champier Président

B. Deviot

M. Gerl

HM. Gilder

P. Horn

C. Janot

Y. Quéré

} Examineurs

THESE

présentée

à l'UNIVERSITE de NANCY I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard GEORGE

- * -

SUJET :

ETUDE PAR DILATOMETRIE DES DEFAUTS
LACUNAIRES A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE
DANS LE CADMIUM

- * -

soutenue le 15 Janvier 1975 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. G. Champier	Président
B. Deviot	} Examineurs
M. Gerl	
HM. Gilder	
P. Horn	
C. Janot	
Y. Quéré	



Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie & de l'Industrie des Mines de NANCY.

Il a été dirigé par Monsieur le Professeur C. JANOT, de l'Université de Nancy I, auquel je tiens à témoigner tout spécialement ma profonde gratitude pour son aide constante et la sollicitude qu'il m'a témoignée durant ces années de thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur G. CHAMPIER, Président de l'Institut National Polytechnique de Nancy de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et d'avoir accepté de présider ce Jury.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Y. QUERE, Chef de Section pour l'étude des solides irradiés, au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses et à Monsieur le Professeur B. DEVIOT, de l'E.N.S.M.I.M. de Nancy d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire et de faire partie du Jury.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur le Professeur H.M. GILDER, de l'Université Illinois à Urbana (U.S.A.) et du Rensselaer Polytechnic Institute de Troy (N.Y.), actuellement professeur associé à l'Université de Paris-Nord et à Messieurs les Professeurs M. GERL et P. HORN, professeurs à l'Université de Nancy I qui ont accepté de participer à ce Jury.

Je remercie également mes camarades de travail et j'accorde une mention toute particulière à ceux qui ont contribué directement par leur esprit d'équipe, leur camaraderie, leur enthousiasme et leur compétence à mener à bien cette étude : Messieurs R. DENIS et J.P. LAURENCY. Qu'ils soient étroitement associés à ce travail.

Je ne saurais oublier Madame C. NAUDIN et Madame M. SPIESS pour toute la compétence et tout le soin qu'elles ont apportés à la présentation et au tirage de ce mémoire.

-oOo-

SOMMAIRE

INTRODUCTION -

CHAPITRE 1 - Les défauts ponctuels dans les métaux hexagonaux. 5

1.1 - <u>PARAMETRES DEFINISSANT LA CONCENTRATION A L'EQUILIBRE.</u>	6
1.1.1 - Définition.	
1.1.2 - Les mesures.	
1.1.2.1 - <i>Les mesures à l'équilibre thermodynamique.</i>	
1.1.2.2 - <i>Les mesures après trempe.</i>	
1.1.2.3 - <i>Tableau récapitulatif.</i>	
1.2 - <u>PARAMETRES DEFINISSANT LA MIGRATION DES DEFAUTS.</u>	13
1.2.1 - Quelques définitions.	13
1.2.2 - Les mesures.	14
1.2.2.1 - <i>Etudes des revenus après trempe.</i>	
1.2.2.2 - <i>Etudes des revenus après irradiation.</i>	
1.2.2.3 - <i>Etudes des revenus après écrouissage.</i>	
1.2.2.4 - <i>Tableau récapitulatif.</i>	
1.3 - <u>PARAMETRES DEFINISSANT L'AUTODIFFUSION.</u>	18
1.3.1 - Définition des paramètres.	18
1.3.2 - Les mesures.	21
1.4 - <u>LES APPROCHES SEMI-EMPIRIQUES.</u>	23

CHAPITRE 2 - La méthode dilatométrique traditionnelle et les métaux hexagonaux. 29

2.1 - <u>PRESENTATION DE LA METHODE DILATOMETRIQUE "TRADITIONNELLE"</u>	30
---	----

2.2 - LES IMPERATIFS LIES A L'ETUDE DES HEXAGONAUX.	34
2.2.1 - Les techniques expérimentales.	34
2.2.1.1 - Mesures macroscopiques.	
2.2.1.2 - Mesures paramétriques.	
2.2.1.3 - Mesures de température.	
2.2.2 - Impératifs de principe.	38
2.3 - <u>LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL COMPATIBLE AVEC CES IMPERATIFS.</u>	46
2.3.1 - Préparation des échantillons.	46
2.3.1.1 - Croissance de monocristaux de gros diamètre.	
2.3.1.2 - Croissance orientée de grands monocristaux.	
2.3.1.3 - Usinage final - Préparation des repères.	
2.3.2 - Dispositif de mesure.	55
2.3.2.1 - Le système de chauffage. Mesure des températures	
2.3.2.2 - Le dilatomètre optique.	
2.3.2.3 - Le dilatomètre à rayons X.	
2.3.3 - Description d'une "campagne" de mesures	61
2.3.3.1 - Les réglages préliminaires	
2.3.3.2 - Les mesures.	
2.4 - <u>TRAITEMENT DES INFORMATIONS.</u>	68
2.4.1 - Le traitement des mesures macroscopiques.	68
2.4.1.1 - Les données du programme.	
2.4.1.2 - Le principe du calcul.	
2.4.1.3 - Les résultats.	
2.4.2 - Le traitement des mesures paramétriques.	71
2.4.2.1 - Les données du programme.	
2.4.2.2 - Le principe du calcul.	
2.4.2.3 - Les résultats.	

2.4.3 - Comparaison des mesures macroscopiques et paramétriques.	78
2.4.3.1 - <i>Les données du programme.</i>	
2.4.3.2 - <i>Le principe du calcul.</i>	
2.4.3.3 - <i>Les résultats du programme final.</i>	
<u>CHAPITRE 3 - Application à l'étude du cadmium.</u>	83
3.1 - <u>PURETE DU METAL UTILISE.</u>	84
3.2 - <u>LES CAMPAGNES DE MESURES.</u>	84
3.3 - <u>CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.</u>	85
3.3.1 - Les mesures macroscopiques.	85
3.3.2 - Les mesures paramétriques.	89
3.4 - <u>LES RESULTATS.</u>	92
3.5 - <u>DISCUSSION DES RESULTATS.</u>	101
3.5.1 - Stabilisation des échantillons.	101
3.5.2 - Les concentrations de défauts.	103
3.5.3 - Les essais d'interprétation.	104
<u>CHAPITRE 4 - Modification de la méthode dilatométrique.</u>	116
4.1 - <u>PRINCIPE.</u>	117
4.2 - <u>METHODE D'INVESTIGATION.</u>	122
4.2.1 - Les mesures macroscopiques.	122
4.2.2 - Calcul de l'angle θ .	124
4.2.3 - Calcul de la concentration de lacunes.	126
4.3 - <u>LE TRAITEMENT DES INFORMATIONS.</u>	126
<u>CHAPITRE 5 - Application de la méthode modifiée à l'étude du cadmium.</u>	129
5.1 - <u>CHOIX DES OPTIONS DE CALCUL.</u>	130

5.2 - <u>CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.</u>	132
5.3 - <u>LES RESULTATS OBTENUS.</u>	134
5.4 - <u>DISCUSSION.</u>	145

<u>CONCLUSION.</u>	159
--------------------	-----

<u>REFERENCES.</u>	162
--------------------	-----

-000-

INTRODUCTION

"Les défauts cristallins sont pour nous ce qui manque à un cristal "parfait" pour être réel et non ce qui empêche un cristal réel d'être parfait". (QUERE, 1967 - p. 1)

Cette phrase de Y. QUERE souligne bien l'importance des "défauts" de structure sur les propriétés des matériaux cristallisés. Avant d'en analyser le sens il est bon de préciser la signification des termes *cristal parfait* et *cristal réel*.

Un *cristal parfait* est un cristal où tous les atomes qui le composent sont répartis suivant une périodicité tridimensionnelle rigoureusement respectée et seulement contrariée par l'agitation thermique.

Un *cristal réel* par contre comporte de nombreuses imperfections ou *défauts cristallins* dont le nombre et la nature sont fort variables. Parmi ces *défauts* on peut citer : les lacunes, les interstitiels, les dislocations, les joints de grains, etc...

Or, la citation précédente met clairement l'accent sur l'emploi impropre, bien qu'habituel, du terme *défaut* dans la désignation de ces imperfections. En effet, seule la présence de ces défauts contenus dans un cristal réel permet d'expliquer un grand nombre de ses propriétés. Citons par exemple le rôle des dislocations dans la plasticité des métaux, le rôle des défauts ponctuels dans les phénomènes de diffusion de fluage, de frittage etc...

La connaissance de ces effets offre donc la possibilité de prévoir et de modifier les propriétés d'un échantillon.

On devine alors l'énorme intérêt suscité par l'étude de ces défauts. De nombreux travaux théoriques et expérimentaux entrepris

depuis le début du siècle ont permis d'avoir une bonne connaissance des dislocations.

Par contre l'étude des défauts ponctuels n'est pas aussi avancée bien que, ces dernières années, de nombreux laboratoires aient porté tous leurs efforts dans ce domaine.

C'est ainsi que l'étude qui est présentée dans ce mémoire porte sur la détermination des paramètres de formation des défauts ponctuels dans un métal de structure hexagonale : le cadmium.

Le choix de ce métal a été dicté par l'intérêt que représente son anisotropie réticulaire simple mais importante et par son point de fusion relativement bas.

L'anisotropie, même faible, constitue un obstacle important à certaines mesures et quelques propriétés physiques ou chimiques rendent mal commode l'utilisation des divers échantillons.

La structure hexagonale présente toutefois un intérêt certain car elle possède une anisotropie simple dont l'étude constitue une première démarche vers des structures plus complexes.

La connaissance des propriétés des métaux hexagonaux est encore bien imprécise et certaines données sont encore, tant du point de vue théorique qu'expérimental, bien souvent remises en cause. En effet, par opposition aux métaux hexagonaux à bas point de fusion : Cd, Mg, Zn, ceux à point de fusion élevé : Be, Co, Ti, Zr présentent de nombreuses difficultés d'étude comme des changements de phase (Co, Ti, Zr), des formations d'hydrures (Ti, Zr), des difficultés de purification et de germination (Be) etc...

La série du cadmium, magnésium et zinc est relativement plus aisée à étudier.

Les différentes données pour ces métaux ont été obtenues, pour la plupart, soit à l'équilibre thermodynamique à haute température (diffusion, dilatation macroscopique et paramétrique, résistivité), soit à basse température où l'on peut étudier ces défauts en sursaturation grâce à une trempe énergétique.

La méthode dilatométrique adoptée pour la présente étude est une comparaison à l'équilibre thermodynamique des variations de longueur d'un grand échantillon (60 cm) aux variations du paramètre cristallin correspondant, en fonction de la température, dans le but d'accéder aux concentrations de défauts à l'équilibre et à leurs paramètres de formation.

Dans l'exposé de ce travail, le premier Chapitre est réservé à un exposé des connaissances actuelles sur les défauts lacunaires dans les métaux hexagonaux.

Après un rappel du principe de la méthode dilatométrique, appliquée surtout antérieurement à l'étude des structures isotropes, le Chapitre 2 met en évidence les impératifs tant théoriques qu'expérimentaux liés à l'étude des hexagonaux.

Le Chapitre 3 donne les résultats obtenus par l'application de cette méthode à l'étude du cadmium et met en évidence la nécessité d'apporter des modifications à la méthode dilatométrique classique.

La méthode dilatométrique ainsi modifiée est décrite au Chapitre 4 et les résultats obtenus sont donnés et discutés au Chapitre 5.

CHAPITRE 1

Les défauts ponctuels dans les métaux hexagonaux

Il semble intéressant de situer la présente étude dans l'ensemble des travaux antérieurs en faisant le point sur les connaissances actuelles en matière de défauts ponctuels dans les métaux hexagonaux, en particulier ceux à bas point de fusion Cd, Mg et Zn.

Les différents paramètres caractérisant la concentration de défauts à l'équilibre thermodynamique, la migration de ces défauts et l'autodiffusion seront successivement définis et les principales mesures concernant ces grandeurs seront citées. Pour cela, de larges emprunts seront faits à la revue critique très complète et très détaillée écrite sur le sujet par SCHUMACHER (1968), revue qui sera complétée par les résultats postérieurs à cette étude.

1.1 - PARAMETRES DEFINISSANT LA CONCENTRATION A L'EQUILIBRE.

1.1.1 - Définitions.

Il s'agit de définir l'énergie E_f , l'enthalpie H_f et l'entropie S_f de formation d'un type de défaut, en particulier de la lacune et de relier ces grandeurs aux concentrations C fonction de la température et accessibles, plus ou moins directement à l'expérience.

L'énergie de formation d'une lacune E_{f1} est la variation de l'énergie interne d'un cristal lorsqu'on arrache un atome d'un site normal du réseau pour le placer à la surface de l'échantillon de façon à ne pas modifier son énergie superficielle.

L'entropie de formation S_{f1} est la variation totale d'entropie du réseau due à la présence du défaut lacunaire sans tenir compte de l'entropie de configuration S_c qui a pour origine les diverses façons

de disposer un certain nombre de défauts dans le réseau. L'entropie de formation provient principalement des variations des modes de vibrations du réseau lors de l'introduction du défaut.

La thermodynamique introduit naturellement ces paramètres en les reliant aux concentrations de défauts. En effet elle montre qu'un réseau parfait dans lequel on introduit une concentration C de défauts voit son enthalpie libre varier de :

$$G = NCH_f - TS_c - NCTS_f \quad (1.1)$$

où N est le nombre d'atomes du cristal, $H_f = E_f + Pv_f$ est l'enthalpie de formation du défaut, v_f son volume de formation correspondant à la variation de volume du cristal due à l'introduction de ce défaut et P la pression. Or l'entropie de configuration S_c s'obtient en calculant le nombre de façons de disposer CN défauts sur N sites.

$$S_c = - N k [C \text{ Log } C + (1-C) \text{ Log}(1-C)]$$

où k est la constante de Boltzmann.

En écrivant qu'à l'équilibre thermodynamique G est minimale ($\frac{dG}{dC} = 0$) on obtient :

$$\frac{C}{1-C} = \exp \left(- \frac{H_f - TS_f}{kT} \right) \quad (1.2)$$

soit si $C \ll 1$:

$$C \approx \exp \frac{S_f}{k} \exp \left(- \frac{H_f}{kT} \right) \quad (1.3)$$

Or, à la pression atmosphérique le volume de formation v_f étant de l'ordre du volume atomique, soit quelques dizaines d'angström au cube, le terme Pv_f est de l'ordre de 10^{-5} eV. On pourra alors confondre, à pression atmosphérique, énergie et enthalpie de formation qui sont de l'ordre de l'électron-volt.

1.1.2.- Les mesures.

Deux méthodes sont principalement employées : il s'agit des mesures à l'équilibre thermodynamique et des mesures après trempe.

1.1.2.1 - Les mesures à l'équilibre thermodynamique.

La concentration de défauts peut être mesurée à l'état d'équilibre par son influence sur une propriété physique du métal.

Ainsi GERTSRIKEN et SLYUSAR (1959) ont représenté le comportement de la résistivité électrique et les variations de longueur en fonction de la température par l'expression :

$$\phi(T) = A + BT + CT^2 + D \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Le dernier terme représente la contribution des défauts et E_f est l'énergie de formation cherchée. Ils ont obtenu pour E_{fl} 0,38 et 0,42 eV respectivement par résistivité d'une part et variation de longueur d'autre part, dans le cas du cadmium, 0,31 et 0,44 eV dans le cas du zinc.

HILLAIRET (1969) par des mesures de résistivité obtient $E_{fl} = 0,36$ eV à $0,39$ eV pour le cadmium et une concentration de lacunes au point de fusion relativement forte, de l'ordre de 3.10^{-3} ; MAIRY (1967) obtient, de son côté, $0,81$ eV pour le magnésium.

Certaines études basées sur des mesures de capacité calorifique ont permis de déterminer les concentrations de lacunes dans le cas du zirconium : $C_l = 100 \exp[-1,75(\text{eV})/kT]$ (KANEL et KRAFTMAKHER (1966) et, dans le cas du titane : $C_l = 170 \exp[-1,55(\text{eV})/kT]$ (SHESTOPAL (1966)).

Par des mesures dilatométriques GILDER et col. (1969) donnent, pour le zinc $E_{fl}=0,50$ eV et $S_{fl} = 2,3$ k. Ces valeurs sont obtenues en

extrapolant les courbes de dilatation obtenues à basse température en utilisant la théorie élaborée par GRUNEISEN (1924) et reprise par RILEY (1945). Cette méthode laisse planer quelques doutes sur les résultats car il est nécessaire d'isoler l'effet dû aux défauts par des méthodes d'extrapolation toujours hasardeuses.

SIMMONS et BALLUFFI (1960, 1962, 1963) ont imaginé une méthode dilatométrique qui permet de mesurer directement l'effet des défauts ponctuels sur la dilatation thermique. Ces auteurs ont appliqué cette méthode aux structures cubiques à faces centrées. La technique dilatométrique employée sera décrite en détail dans ce travail.

L'application de cette technique aux métaux hexagonaux fait déjà l'objet de plusieurs travaux. FEDER et NOWICK (1972) ont étudié ainsi le cadmium avec des échantillons de petites dimensions (quelques centimètres), les longueurs étant mesurées par interférométrie. Ils obtiennent ainsi $E_{fl} = 0,40$ eV pour l'énergie de formation et $S_{fl} = 0,3$ k pour l'entropie de formation des lacunes. Cependant les techniques interférométriques laissent toujours planer un doute quant à la précision des résultats si l'on considère les difficultés expérimentales rencontrées dans les mesures de dilatation.

L'interférométrie laser nécessite en effet la présence de miroirs dont le contact avec l'échantillon peut être perturbé à haute température par des phénomènes de sublimation.

Après avoir appliqué la méthode dilatométrique à des structures isotropes comme l'aluminium (BIANCHI G., MALLEJAC D., JANOT C., CHAMPIER G., 1966) et le germanium (JANOT C., BIANCHI G. et GEORGE B., 1968), JANOT C., MALLEJAC D. et GEORGE B. (1970) ont étudié le magnésium. L'étude a été entreprise sur grands monocristaux (60cm) par visée optique. La concentration de lacunes trouvée au point de fusion est de $7,2 \cdot 10^{-4}$ avec une énergie de formation $E_{fl} = 0,58$ eV et un terme entropique $\frac{S_{fl}}{k} \approx 0$.

La faible valeur trouvée pour l'énergie de formation, si on la compare aux valeurs obtenues par résistivité, reste à confirmer car cette étude a été entreprise sur deux monocristaux différents pour lesquels l'efficacité des puits ou sources de lacunes n'est pas forcément identique.

Une autre méthode de détermination de l'énergie de formation des lacunes a été utilisée plus récemment. Après avoir irradié un échantillon par des positons, on observe les deux photons issus de l'annihilation des positons par les électrons. Lorsque les positons rencontrent un site lacunaire, ils y sont retenus par le potentiel attractif créé par l'absence d'un ion. La densité électronique locale étant plus faible, leur temps de vie y est augmenté. Des mesures de temps de vie des positons ou de corrélation angulaire entre les deux photons émis peuvent alors donner des renseignements sur les concentrations de lacunes à la température d'observation bien que la détermination des paramètres de formation ne soit pas aussi directe que par les techniques dilatométriques puisque reposant sur un modèle physique toujours sujet à caution. La méthode ne s'appliquant pas aux métaux monovalents pour lesquels le piègeage est trop faible, a permis par contre à McKEE et col. (1972) de déterminer l'énergie de formation des lacunes dans un certain nombre de métaux multivalents et en particulier dans le cas du cadmium ($E_{fl} = 0,39$ eV) et le cas du zinc $E_{fl} = 0,54$ eV).

Un des avantages principaux de cette méthode d'équilibre est d'être surtout sensible dans un domaine de température où la concentration de lacunes est relativement faible (de l'ordre de 10^{-6}), ce qui permet d'éviter pratiquement la présence de bilacunes et donne ainsi des résultats se rapportant uniquement aux monolacunes.

1.1.2.2 - Les mesures après trempe.

Les défauts sont alors créés dans un état d'équilibre connu puis trempés jusqu'à un état de référence. Les incerti-

tudes d'une extrapolation sont alors évitées mais une nouvelle difficulté surgit dans l'évaluation de la proportion de défauts effectivement retenus par la trempe. La concentration de défauts est encore mesurée par l'intermédiaire d'une propriété physique.

Par cette méthode, TSIEN (1965) a effectué sur le cadmium des mesures de variation de longueur. Les résultats étant fonction du diamètre de l'échantillon, une partie des défauts est donc perdue au cours de la trempe. Ainsi en extrapolant à un diamètre nul, TSIEN obtient la concentration de lacunes sous la forme :

$$C_l = \frac{A_o}{\alpha} \exp \left(- \frac{E_{fl}}{kT} \right) \quad (1.5)$$

où T est la température de trempe, α le volume de relaxation d'une lacune, $A_o = 0,026$ et $E_{fl} = 0,31$ eV.

A la suite de trempes répétées d'échantillons de cadmium, STAVITSKIY (1964) observe que les lacunes se rassemblent aux joints de grains sous forme de bulles. Il en déduit une valeur quelque peu hasardeuse de 0,37 eV pour l'énergie de formation.

Dans le zinc, LI et col. (1953) et FEGREDO (1965) observent une augmentation de la limite élastique après une trempe à 0 °C. Ce durcissement attribué à l'agglomération des lacunes ne permet pas d'accéder à une énergie de formation.

BEEVERS (1963), par trempe du magnésium à - 80 °C, en tire une énergie de formation $E_{fl} = 0,89$ eV. SCHUMACHER (1968), tout en admettant cette valeur comme un ordre de grandeur satisfaisant, pense que BEEVERS a traité en défauts isolés des lacunes vraisemblablement sous forme d'amas.

La trempe du magnésium jusqu'à la température de l'hélium liquide a permis la mise en évidence d'un stade d'élimination des lacunes

simples vers 170 K (HILLAIRET (1970)). L'énergie de formation est trouvée égale à 0,83 eV et il est montré que l'agglomération joue un rôle important dans le magnésium et s'avère très sensible à la présence d'impuretés.

Enfin récemment, malgré les complications apportées par l'écrouissage de trempe, SIMON (1973) par une étude des caractéristiques et du comportement des défauts lacunaires retenus par trempe d'échantillons polycristallins et monocristallins de zinc et de cadmium, a trouvé comme énergie de formation $0,42 \pm 0,03$ eV dans le cas du cadmium et $0,45 \pm 0,05$ eV dans le cas du zinc.

1.1.2.3 - Tableau récapitulatif des paramètres définissant la concentration à l'équilibre thermodynamique.

ELEMENT	E_{fl} (eV)	S_{fl}/k	$C_l(T_f)$	Méthode	REFERENCE
Cadmium	0,38	$0,3 \pm 0,04$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	R/E	GERTSRIKEN (1959)
	0,42		$2,4 \cdot 10^{-3}$	L/E	" "
	0,37			D/T	STAVITSKIY (1964)
	0,31			L/T	TSIEN (1965)
	0,36-0,39		$3 \cdot 10^{-3}$	R/E	HILLAIRET (1969)
	$0,40 \pm 0,02$		$5,6 \cdot 10^{-4}$	L+P/E	FEDER & NOWICK (1972)
	0,39			A/E	McKEE (1972)
	$0,42 \pm 0,03$			R/T	SIMON (1973)
Magnésium	0,89	$0 \pm 0,03$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	R/T	BEEVERS (1963)
	0,81			R/E	MAIRY (1967)
	0,58			L+P/E	JANOT (1970)
	0,83			R/T	HILLAIRET (1970)

ELEMENT	$E_{fl}(eV)$	S_{fl}/k	$C_L(T_f)$	Méthode	REFERENCE
Zinc	0,31	2,3	3.10^{-3}	R/E	GERTSRIKEN (1959)
	0,44		3.10^{-3}	L/E	" "
	$0,50 \pm 0,05$			L/E	GILDER (1969)
	0,54			A/E	McKEE (1972)
	$0,45 \pm 0,05$			R/T	SIMON (1973)

R = résistivité

L+P = longueur et paramètre cristallin

D = densité

A = annihilation de positons

E = mesures à l'équilibre thermodynamique

T = mesures après trempe

TABLEAU 1

1.2 - PARAMETRES DEFINISSANT LA MIGRATION DES DEFAUTS.

1.2.1 - Quelques définitions.

L'énergie de migration E_{ml} d'une lacune correspond à la hauteur de la barrière d'énergie que doit franchir l'un des atomes proches voisins de cette lacune pour venir occuper le site vacant.

On peut alors définir respectivement l'énergie, l'enthalpie et l'entropie de migration d'une lacune comme les variations d'énergie E_{ml} , d'enthalpie H_{ml} et d'entropie S_{ml} entre deux états : d'une part le point le plus haut de la barrière, le cristal possédant alors un ion en position de col entre deux sites lacunaires et d'autre part le point de départ où dans ce même cristal l'ion se trouve en position

stable dans l'un de ces sites.

C'est ainsi que la fréquence de saut dans une direction donnée peut s'exprimer par :

$$\nu_s = \nu_o \exp\left(\frac{S_{ml}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{ml}}{kT}\right) \quad (1.6)$$

où ν_o représente la fréquence avec laquelle le défaut vibre dans la direction du col. Cette fréquence est souvent assimilée à la fréquence d'Einstein ν_E et prise égale à 10^{13} sec^{-1} .

Le défaut ayant en réalité plusieurs directions de sauts possibles, la fréquence de saut moyenne pour l'ensemble des directions est :

$$\nu_s = Z' \nu_o \exp\left(\frac{S_{ml}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{ml}}{kT}\right) \quad (1.7)$$

où, pour la lacune dans les métaux, Z' est le nombre de coordinance, soit 12 pour les structures compactes.

1.2.2 - Les mesures.

Une sursaturation en défauts ponctuels peut, comme il a été dit au paragraphe 1.1, être obtenue par des techniques de trempe. Il est cependant également possible de créer des défauts hors d'équilibre par écrouissage et par irradiation.

L'étude de la cinétique de retour à l'équilibre conduit alors aux paramètres de migration. Cette cinétique se fait suivant la loi :

$$\frac{dC_d}{dt} = -A C_d \exp\left(\frac{S_{ml}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{ml}}{kT}\right) \quad (1.8)$$

où C_d est la concentration en défauts et A un coefficient caractéristique du métal.

1.2.2.1 - Etudes des revenus après trempe.

Bien que très utilisée dans l'étude des métaux de structure cubique à faces centrées, cette méthode se heurte, dans le cas des métaux hexagonaux, à des difficultés liées principalement à l'anisotropie et à la grande mobilité des lacunes, en particulier dans le cas du zinc et du cadmium. C'est pourquoi les valeurs avancées pour l'énergie de migration sont, elles, relativement peu nombreuses.

SPRUSIL (1970) obtient cinq stades de restauration de la résistivité induite par trempe de fils de cadmium de 0,7mm de diamètre, depuis 270 °C par immersion dans l'azote liquide.

Les énergies d'activation trouvées pour les stades 2, 3 et 5 sont respectivement 0,19 eV, 0,30 eV et 0,72 eV. La valeur 0,30 eV est attribuée à l'énergie d'activation apparente d'un processus faisant appel au mouvement de défauts lacunaires ou interstitiels en présence d'impuretés.

Un certain nombre d'expériences de trempe ont été réalisées sur le magnésium. BEEVERS (1963) obtient ainsi un spectre de recuit qui lui permet de déterminer une énergie d'activation de 1,54 eV vraisemblablement liée à la restauration des amas. Comme il a été vu au paragraphe 1.1.2.2, HILLAIRET et col. (1970) et TZANETAKIS (1973) par trempe du magnésium jusqu'à la température de l'hélium liquide ont mis en évidence un stade d'élimination des monolacunes vers 170 K et ont souligné le rôle important joué dans ce métal par l'agglomération des défauts d'ailleurs très sensible à la présence d'impuretés. Ils obtiennent une énergie de migration comprise entre 0,5 eV et 0,6 eV qui semble être un ordre de grandeur satisfaisant.

Jusqu'à ces dernières années, les trempes du cadmium et du zinc étaient effectuées en général avec des températures finales trop élevées pour espérer retenir des lacunes isolées.

Plus récemment SIMON (1973), par trempe à la température de l'hélium liquide d'échantillons polycristallins et monocristallins de cadmium et de zinc, a déterminé des énergies de migration $E_{ml} = 0,38 \pm 0,03$ eV dans le cas du cadmium et $E_{ml} = 0,44 \pm 0,03$ eV dans le cas du zinc. Ces valeurs ont été déterminées en suivant l'élimination de très faibles sursaturations car la mobilité des monolacunes et bilacunes est telle que la migration à longue distance de ces défauts se produit dès 140 K dans les deux métaux.

1.2.2.2 - Etudes des revenus après irradiation.

De nombreuses études ont été entreprises après irradiation aux neutrons et aux électrons mais l'interprétation des stades de restauration obtenus est toujours rendue délicate par la complexité des spectres. Il est difficile de tirer des renseignements précis sur la mobilité des lacunes, notamment en ce qui concerne le stade III des métaux irradiés attribué par les uns à la migration d'interstitiels et par d'autres à la migration de défauts lacunaires.

NIHOUL (1963) a observé sur le zinc bombardé aux neutrons deux stades de restauration. Le premier, à 105 K, pourrait être attribué à la migration des interstitiels avec une énergie de 0,21 eV alors que le second pourrait être dû aux lacunes avec une énergie de 0,50 eV.

NICOUD (1971), par une méthode équivalente, obtient un stade à 140 K pour le magnésium avec une énergie d'activation de 0,40 à 0,45 eV qui pourrait être attribuée aux lacunes.

Sont à citer également les travaux de COLTMANN et col. (1968, 1971), sur le cadmium, le cobalt et le zinc, DELAPLACE et col. (1968) et O'NEAL et CHAPLIN (1968) sur le magnésium, MAURY (1973).

Enfin, après irradiation aux électrons de 3 MeV à 20 K, SIMON (1972) met en évidence l'existence de deux stades IIIa et IIIb situés respectivement à 125 K et 155 K. L'étude du stade IIIb lié à

la migration des lacunes permet de déterminer une énergie d'activation de $0,38 \pm 0,02$ eV en bon accord avec l'énergie de migration trouvée par trempe (SIMON, 1973). Le stade IIIa est attribué à la migration d'un défaut de type interstitiel.

1.2.2.3 - Etudes des revenus après écrouissage.

Les difficultés proviennent ici de deux phénomènes contradictoires à basse température qui sont : la mobilité des défauts et la fragilisation du métal .

STEVENSON et PEIFFER (1964) ont montré, dans le cas du cadmium, qu'une déformation de 6% à 77 K provoque, à cette température, une augmentation de résistivité de 20% qui se restaure partiellement entre 120 et 180 K.

Les énergies d'activation trouvées sont respectivement de 0,24 et 0,34 eV pour des puretés de 99,99 % et 99,999%. Ces auteurs attribuent ces énergies à la migration des lacunes et aux liaisons lacune-impureté. SHARP (1965), par une méthode équivalente, obtient une énergie de migration de 0,25 eV. Ces valeurs ont servi de comparaison à la valeur théorique $E_{m1} = 0,26$ eV calculée par OSIPOV (1971).

Les travaux de BEEVERS (1963) sur le magnésium portent également sur l'écrouissage à froid. Une déformation de 2,2% à - 79 °C donne un stade de restauration au voisinage de la température ambiante avec une énergie d'activation de 0,52 eV compatible avec la migration des lacunes.

Signalons également les travaux de NICOUD (1971) sur le magnésium et le beryllium, VOSTRY (1971), SIMON (1972) sur le magnésium et le cadmium.

1.2.2.4 - Tableau récapitulatif des paramètres définissant la migration des lacunes.

ELEMENT	E_{ml} (eV)	Méthode	REFERENCE
Cadmium	0,23	R/T	SPRUSIL (1963)
	0,24-0,25	R/ E_c	STEVENSON (1964)
	0,25	R/ E_c	SHARP (1965)
	0,38 $\pm$ 0,03	R/T	SIMON (1973, 1974)
		R/I	" (1972)
Magnésium	0,52	R/ E_c	BEEVERS (1963)
	0,50-0,60	R/T	HILLAIRET (1968, 1970)
	0,40-0,45	R/I	NICOUD (1971)
Zinc	0,50	R/I	NIHOUL (1963)
	0,44 $\pm$ 0,03	R/T	SIMON (1973)

R = résistivité T = trempe E_c = écrouissage à froid
I = irradiation

TABLEAU 2

1.3 - PARAMETRES DEFINISSANT L'AUTODIFFUSION.

1.3.1 - Définition des paramètres.

Le phénomène selon lequel les atomes d'un métal diffusent dans ce même métal, qui est appelé "autodiffusion" est étroitement lié à la présence de défauts ponctuels.

La théorie définit un coefficient d'autodiffusion D_A par l'expression :

$$D_A = D_0 \exp \frac{S_A}{k} \exp - \frac{H_A}{kT} \quad (1.9)$$

dans laquelle D_0 est une constante, S_A et H_A étant respectivement l'entropie et l'enthalpie d'autodiffusion.

Dans le cas d'un mécanisme lacunaire pour une structure isotrope, ces diverses grandeurs sont reliées aux paramètres de formation et de migration par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} S_A &= S_{fl} + S_{ml} \\ E_A &= E_{fl} + E_{ml} \\ v_A &= v_{fl} + v_{ml} \end{aligned} \quad (1.10)$$

où E_A et v_A sont respectivement l'énergie d'activation et le volume d'activation de l'autodiffusion

On définit habituellement le volume d'autodiffusion comme égal à la variation de volume du métal lorsqu'un atome effectue un saut élémentaire.

La technique couramment employée consiste à "marquer" certains atomes et à repérer leur position dans le réseau en fonction du temps. Il est alors possible d'accéder aux paramètres lacunaires par des expériences moins délicates que les précédentes

Alors que dans les métaux à structure isotrope il est courant de comparer les sommes des énergies de formation et de migration à l'énergie d'autodiffusion des lacunes, cette comparaison dans une structure hexagonale ne peut avoir de signification que si l'on tient compte de l'anisotropie de fréquence de saut et de sa variation avec la température (SIMON, 1973).

Il est alors nécessaire de considérer les deux types de sauts atomiques du réseau hexagonal, ceux qui interviennent dans le plan de base avec une fréquence ν_B et les sauts pyramidaux, donc hors du plan de base, avec une fréquence ν_P .

MULLEN (1961) a établi une relation liant les coefficients d'autodiffusion $D_{\perp}$ et $D_{//}$ obtenus respectivement dans des directions perpendiculaire et parallèle au plan de base, aux fréquences de saut ν_B et ν_P .

$$\frac{D_{\perp}}{D_{//}} = \left(\frac{a}{c}\right)^2 \left[2 \frac{\nu_B}{\nu_P} + \frac{2}{3} \right] \quad (1.11)$$

où a et c sont les paramètres de la maille hexagonale.

A partir des mesures de $D_{\perp}$ et $D_{//}$ sur monocristaux, on peut alors en déduire le rapport des fréquences de saut $\frac{\nu_B}{\nu_P}$.

PETERSON (1967), dans le cas du zinc et MAO (1972), dans le cas du cadmium, trouvent ainsi :

$$\left(\frac{\nu_P}{\nu_B}\right)_{\text{Zn}} = 0,26 \exp\left(\frac{0,099}{kT}\right) \quad (1.12)$$

$$\left(\frac{\nu_P}{\nu_B}\right)_{\text{Cd}} = 0,21 \exp\left(\frac{0,088}{kT}\right)$$

A haute température, soit 650 K pour Zn et 550 K pour Cd, ces deux rapports sont égaux à 1,5 alors qu'à basse température, soit 170 K et 150 K, ils sont égaux à 220 et 200.

Au cours des mesures de résistivité après trempe, la zone de restauration associée au recuit des lacunes se situe dans ce domaine basse température, aussi la migration des lacunes se fait pratiquement uniquement par un mécanisme de saut de type pyramidal. Dans ce

cas : $E_{fl} + E_{ml} = E_{A//}$

Ainsi, alors que les mesures d'énergie de migration obtenues par recuit après trempe, irradiation ou écrouissage sur monocristaux ne permettent généralement pas de déterminer une anisotropie de migration, une comparaison de ces grandeurs avec les valeurs d'auto-diffusion $E_{A\perp}$ et $E_{A//}$ permet de tirer des renseignements relatifs à cette anisotropie.

1.3.2 - Les mesures.

De nombreuses études ont été entreprises et ont ainsi permis d'obtenir des résultats assez bien concordants permettant de disposer de repères de comparaison avec les valeurs trouvées pour la formation et la migration des défauts.

Le tableau ci-dessous utilisant partiellement les valeurs fournies par ADDA et PHILIBERT (1966) et complété par certaines mesures plus récentes permet de s'en rendre compte. Les différents travaux ont été entrepris soit sur monocristal noté M, soit sur polycristal noté P et une étude systématique de l'anisotropie a permis de définir des énergies d'activation $E_{A\perp}$ et $E_{A//}$ représentant respectivement les valeurs obtenues dans une direction perpendiculaire à l'axe sénnaire d'une part et parallèle d'autre part.

METAL	NATURE CRISTALLINE	E_A	REFERENCE
Cadmium	M	{ $\perp$ 0,82 // 0,78	WAJDA (1955)
	M	0,85	MAHMOUD (1957)
	feuille P	0,76	MASUDA (1958)
	M,P	// 0,89	SCHRODTER (1966)
	P	0,81	APEL (1967)
	M	{ $\perp$ 0,85 // 0,81	MAO (1972)
	M	{ $\perp$ 0,90 // 0,85	BUESCHER (1973)

METAL	NATURE CRISTALLINE	E_A	REFERENCE
Magnésium	M	$\begin{cases} \perp 1,4 \\ // 1,39 \end{cases}$	SHEWMON (1956)
	P	1,38	SHEWMON (1954)
	M	$\begin{cases} \perp 1,43 \\ // 1,44 \end{cases}$	COMBRONDE (1971)
Zinc	M	$\begin{cases} \perp 1,34 \\ // 0,88 \end{cases}$	MILLER (1942)
	M	$\begin{cases} \perp 1,09 \\ // 0,90 \end{cases}$	HUNTINGTON (1952)
	M	$\begin{cases} \perp 1,05 \\ // 0,94 \end{cases}$	SHIRN (1953)
	M	$\begin{cases} \perp 1,12 \\ // 0,84 \end{cases}$	LIN (1954)
	P	(1,03	
	M	$\begin{cases} \perp 1,07 \\ // 0,95 \end{cases}$	JAUMOT (1956)
	P	$\begin{cases} 0,98 \\ 1,01 \end{cases}$	JAUMOT (1956)
	M	$\begin{cases} \perp 1,15 \\ // 0,82 \end{cases}$	NASKIDASHVILI (1957)
	P	0,88	HILLIARD (1959)
	M	$\begin{cases} \perp 1,00 \\ // 0,95 \end{cases}$	PETERSON (1967)
	M	$\begin{cases} \perp 1,02 \\ // 0,95 \end{cases}$	CHHABILDAS L.C. (1972)

TABLEAU 3

Par des mesures récentes, CHHABILDAS (1972) et BUESCHER (1973) ont montré, à l'aide d'expériences d'autodiffusion sous pression sur des monocristaux, que la relaxation du réseau au voisinage du site lacunaire est très forte dans le cas du zinc et du cadmium, ce qui

laisse supposer une interaction importante entre lacunes. De plus, que ce soit pour le zinc ou le cadmium, les volumes d'activation de diffusion associés à des mécanismes lacunaires dans le plan de base d'une part et perpendiculaires à ce plan d'autre part, sont trouvés égaux, à la précision expérimentale près, malgré la forte anisotropie de dilatation observée pour ces deux métaux.

Citons enfin les valeurs déterminées par SIMON (1973) pour l'énergie d'activation d'autodiffusion obtenue en sommant les énergies de formation et de migration. Les valeurs ainsi trouvées sont $0,80 \pm 0,06$ eV dans le cas du cadmium et $0,89 \pm 0,08$ eV dans le cas du zinc.

1.4 - LES APPROCHES SEMI-EMPIRIQUES.

Etant donné le nombre restreint de résultats qui quelquefois sont contradictoires, il peut être intéressant de comparer les valeurs trouvées à celles obtenues par l'application de relations empiriques, bien souvent établies à partir des nombreux résultats déterminés sur les structures cubiques à faces centrées. Or, puisque l'énergie de formation est liée aux forces de cohésion du cristal, elle doit être sensiblement proportionnelle à la température de Debye θ_D et à la température de fusion T_f .

Ainsi MUCKERJEE (1964) propose une relation entre l'énergie de formation des lacunes et la température de Debye θ_D pour les métaux à structure compacte :

$$\theta_D = 34,3 (E_{fl} / MV^{2/3})^{1/2} \quad (1.13)$$

où M et V sont respectivement la masse et le volume molaire et où E_{fl} s'exprime en calorie par atome-gramme.

Dans le cas du magnésium où la compacité est voisine de la valeur idéale ($\frac{C}{a} = 1,6235$ pour un rapport théorique de 1,633), la relation semble bien vérifiée. MUCKERJEE donne ainsi $E_{fl} = 0,86$ eV dans le cas du magnésium. Pour le cobalt, on obtient $E_{fl} = 1,52$ eV, valeur qui reste cependant difficilement vérifiable en raison de la transformation de phase qui a lieu à 440 °C.

Enfin, pour les autres métaux hexagonaux, la relation semble en défaut, vraisemblablement par le fait que l'empilement atomique est moins compact ($\frac{C}{a} = 1,886$ pour Cd et $\frac{C}{a} = 1,856$ pour Zn). En effet cette relation donne, pour le cadmium, $E_{fl} = 0,81$ eV et, pour le zinc, $E_{fl} = 1,01$ eV, valeurs qui sont en profond désaccord avec les valeurs assez cohérentes déterminées par les différentes méthodes citées dans les paragraphes précédents.

A partir du modèle de Debye, GLYDE (1967) déduit deux relations donnant l'énergie de formation et l'énergie de migration des lacunes en fonction de la température de Debye :

$$E_{ml} = K_1 \left(\frac{k}{h}\right)^2 \cdot m \theta_D^2 a^2 \quad (1.14)$$

$$E_{fl} = K_2 \left(\frac{k}{h}\right)^2 m \theta_D^2 a^2 \quad (1.15)$$

où K_1 et K_2 sont des constantes, a le paramètre cristallin et m la masse atomique.

A l'aide de la relation (1.15) GLYDE donne, pour le magnésium, $E_{fl} = 0,89$ eV qui semble donner un ordre de grandeur satisfaisant.

NACHTRIEB et HANDLER (1954) ont établi une corrélation linéaire entre l'énergie d'autodiffusion E_A et l'enthalpie de fusion L_f

$$E_A = 15,2 L_f \quad (1.16)$$

Les énergies sont alors exprimées en calories par atome gramme. Appliquée aux métaux hexagonaux, cette relation donne, pour le cadmium $E_A = 0,96$ eV, pour le magnésium $E_A = 1,45$ eV et pour le zinc $E_A = 1,05$ eV.

D'une manière analogue LIEMPT (1935) a relié l'énergie d'autodiffusion à la température de fusion T_f :

$$E_A = 35 T_f \quad (1.17)$$

Cette relation appliquée au cas du cadmium, du magnésium et du zinc donnent les valeurs indiquées ci-dessous qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

	T_f (K)	E_A kcal/mole	E_A (eV)
Cd	594	20,8	0,90
Mg	923	32,3	1,40
Zn	693	24,2	1,05

Enfin, plus récemment, FRANKLIN (1972) propose une relation liant l'énergie de formation en électron-volt de la lacune à la température de fusion T_f en degré Kelvin :

$$E_{fl} = 7.10^{-4} T_f \quad (1.18)$$

Cette relation donne respectivement $E_{fl} = 0,42$ eV dans le cas du cadmium, $0,65$ eV dans le cas du magnésium et $0,49$ eV dans le cas du zinc.

Le Tableau 4 rassemble, dans le cas des métaux à structure compacte, les corrélations reliant l'énergie de formation E_{fl} , l'énergie d'autodiffusion E_A , l'énergie de cohésion E_C , la température de fusion T_f , la température de Debye θ_D , l'enthalpie de fusion L_f .

METAL		T_{δ} K	θ_D K	$E_{\delta\ell\text{ exp}}$ (eV)	E_c (eV)	L_{δ} (kcal/mole)	$E_{\delta\ell}/T_{\delta}$ (10^{-3} eV K $^{-1}$)	$E_{\delta\ell}/E_c$	$K = E_{\delta\ell}/m a^2 \theta_D^2$
Al	CFC	933	428	0,76	3,34	2,57	0,81	0,23	0,94
Cu	CFC	1356	343	1,00	3,52	3,11	0,74	0,28	1,02
Ag	CFC	1234	226	1,06	2,97	2,70	0,86	0,36	1,15
Au	CFC	1336	164	0,95	3,81	2,96	0,71	0,25	1,08
Ni	CFC	1726	450	1,35	4,45	4,21	0,78	0,33	0,92
Pt	CFC	2042	240	1,20	5,85	5	0,59	0,20	0,69
Cd	HC	594	188	0,40	1,17	1,50	0,67	0,34	{ 1,13 (a) 0,32 (c)
Zn	HC	693	310	0,50	4,42	1,76	0,72	0,37	{ 1,12 (a) 0,32 (c)
Mg	HC	923	400	{ 0,83 0,58	1,55	2,1	{ 0,90 0,63	{ 0,53 0,37	{ 2,07 (a) 0,79 (c) 1,44 (a) 0,55 (c)

TABLEAU 4

METAL	$E_{\delta\ell} = 7 \cdot 10^{-4} T_{\delta}$ (eV)	$E_A = 35 T_{\delta}$ (kcal/mole)	E_A (eV)	$E_A = 15,2 L_{\delta}$ (kcal/mole)	E_A (eV)
Al	0,65	32,6	1,42	39,1	1,69
Cu	0,95	47,5	2,06	47,3	2,05
Ag	0,86	43,2	1,87	41,0	1,78
Au	0,93	46,8	2,03	45,0	1,95
Ni	1,21	60,4	2,62	64,0	2,78
Pt	1,43	71,5	3,10	76,0	3,30
Cd	0,42	20,8	0,90	22,8	0,90
Zn	0,49	24,2	1,05	26,7	1,16
Mg	0,65	32,3	1,40	31,9	1,38

TABLEAU 4 (suite)

Ce Tableau permet de constater que l'ordre de grandeur des énergies de formation dans le cas du zinc et du cadmium déterminées expérimentalement est en assez bon accord avec l'ensemble des valeurs obtenues par les corrélations citées.

Par contre, dans le cas du magnésium, la valeur obtenue par corrélation $E_{fl} = 0,65$ eV, se situe entre les valeurs expérimentales $E_{fl} = 0,83$ eV (HILLAIRET, 1970) et $E_{fl} = 0,59$ eV (JANOT, 1970) et ne permet pas de prévoir si l'une de ces deux valeurs est plus vraisemblable que l'autre.

CHAPITRE 2

La méthode dilatométrique traditionnelle
et les métaux hexagonaux

2.1 - PRESENTATION DE LA METHODE DILATOMETRIQUE "TRADITIONNELLE".

Les méthodes de mesure de la concentration de défauts à l'équilibre thermodynamique dans les métaux présentent un avantage théorique important quand il est possible de mesurer *directement* les variations de propriétés du métal liées à la présence de ces défauts. En effet, des mesures faites en dehors de l'équilibre thermodynamique sont toujours d'une interprétation délicate et laissent planer quelques doutes sur leurs relations avec l'état d'équilibre.

La méthode dilatométrique paraît présenter, à première vue, l'avantage des méthodes à l'équilibre.

Le volume d'un cristal parfait à basse température peut s'écrire :

$$V_0 = N_0 \Omega_0 \quad (2.1)$$

où Ω_0 est le volume atomique et N_0 est le nombre de sites du réseau ou encore le nombre d'atomes puisque, dans ces conditions, il n'y a pas de défauts ponctuels.

Une élévation de température provoque, d'une part une dilatation homogène du volume atomique, due aux effets anharmoniques de l'agitation thermique et, d'autre part l'apparition de défauts ponctuels. Cette création de défauts ponctuels modifie le nombre total de sites du réseau et provoque un effet de relaxation autour de chaque défaut qui modifie ainsi le volume atomique moyen.

Il devient alors nécessaire de définir un nouveau volume atomique Ω correspondant à N sites à la température d'équilibre T . Le volume du cristal s'écrit ainsi :

$$V = N\Omega \quad (2.2)$$

Une élévation de température de T à $T+dT$ provoque une variation dV de ce volume telle que :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dN}{N} + \frac{d\Omega}{\Omega} \quad (2.3)$$

Il apparaît ainsi que les tenseurs de dilatation macroscopique (représentée par $\frac{dV}{V}$) et paramétrique (représentée par $\frac{d\Omega}{\Omega}$) ne sont pas identiques.

Cependant, dans l'hypothèse où leurs axes principaux sont confondus, il est alors possible de définir la variation relative du nombre de sites en fonction des dilatations relatives macroscopiques $\frac{dL_i}{L_i}$ et paramétriques $\frac{da_i}{a_i}$ mesurées suivant les directions principales :

$$\frac{dN}{N} = \sum_{i=1}^3 \frac{dL_i}{L_i} - \frac{da_i}{a_i} \quad (2.4)$$

L'accroissement relatif du nombre total de sites dans le réseau est lié directement à la concentration de défauts. Ainsi, si l'on est en mesure d'évaluer les dilatations macroscopiques et paramétriques on peut en déduire directement la concentration de défauts. Or les valeurs de $\frac{dL_i}{L_i}$ peuvent être déterminées par mesure directe (visée optique) alors que $\frac{da_i}{a_i}$ sera connu par des techniques de diffraction de rayons X puisque le réseau apparaît alors comme une portion d'espace où la densité atomique, et par conséquent la densité électronique, est une fonction périodique à trois dimensions présentant des maximums bien définis et localisés sur les sites du réseau.

Comme il sera dit dans l'application expérimentale, une précision relative de 10^{-5} pour les mesures de dilatation est compatible avec l'ordre de grandeur des concentrations de défauts qui est de 10^{-3} au voisinage du point de fusion pour les métaux usuels.

Afin de préserver cette précision, il paraît opportun d'intégrer l'expression (2.4) entre une température de référence T_0 où la

concentration de défauts est négligeable et une température T :

$$\text{Log } \frac{N}{N_0} = \sum_{i=1}^3 \text{Log} \left(\frac{L_i}{L_{0i}} \right) - \text{Log} \left(\frac{a_i}{a_{0i}} \right) \quad (2.5)$$

Entre ces différentes grandeurs existent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} N &= N_0 (1+C) \\ L_i &= L_{0i} \left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{0i}} \right) \\ a_i &= a_{0i} \left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{0i}} \right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

C est la concentration de défauts, ΔL_i et Δa_i sont respectivement les accroissements des grandeurs L_i et a_i entre l'état de référence et l'état de mesure.

Compte-tenu de la précision relative de 10^{-5} , la concentration de défauts s'exprime par l'expression :

$$\text{Log}(1+C) = \sum_{i=1}^3 \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{0i}} \right) - \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{0i}} \right) \quad (2.7)$$

Or le développement de :

$$\text{Log}(1+u) = u - \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{3} - \dots$$

montre que si l'on veut préserver la précision relative de 10^{-5} en ne conservant que le premier terme, on doit avoir :

$$\frac{u^2}{2} < 10^{-5} \quad \text{soit} \quad u < 5.10^{-3}$$

Cette inégalité reste bien valable pour le premier terme où la concentration C reste inférieure à 10^{-3} . Par contre les dilata-tions relatives $\frac{\Delta L_i}{L_{0i}}$ et $\frac{\Delta a_i}{a_{0i}}$ dans le cas du cadmium atteignent $1,3.10^{-2}$ au point de fusion.

Il est donc préférable de conserver la forme exacte et d'utiliser comme relation :

$$C = \sum_{i=1}^3 \left[\text{Log} \left(1 + \frac{\Delta L_i}{L_{oi}} \right) - \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta a_i}{a_{oi}} \right) \right] \quad (2.8)$$

En ne conservant que le terme du premier ordre de cette expression, on retrouve l'expression résultant des calculs d'ESHELBY (1954, 1957) et utilisée principalement par SIMMONS et BALLUFFI (1960, 1962, 1963) pour obtenir l'énergie et l'entropie de formation des lacunes dans l'aluminium, l'argent, l'or et le cuivre. Pour ces différents métaux ainsi que pour le plomb et le sodium qui ont tous la structure cubique, une seule série de mesures sur le même échantillon suffit pour déterminer la concentration de défauts :

$$C \approx 3 \left(\frac{\Delta L}{L_o} - \frac{\Delta a}{a_o} \right) \quad (2.9)$$

Dans le cas d'un cristal hexagonal, par contre, la direction parallèle à l'axe $\vec{c}$ se distingue de toute direction contenue dans le plan de base et il est alors nécessaire d'exprimer la concentration de défauts dans les métaux hexagonaux par l'expression :

$$C = \text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta L}{L_o} \right)_{//} \right) - \text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta a}{a_o} \right)_{//} \right) + 2 \left[\text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta L}{L_o} \right)_{\perp} \right) - \text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta a}{a_o} \right)_{\perp} \right) \right] \quad (2.10)$$

Les indices // et $\perp$ correspondent respectivement aux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Un développement au premier ordre de cette expression donne la relation utilisée par FEDER et NOWICK (1972) dans l'étude du cadmium :

$$C = \left(\frac{\Delta L}{L_o} \right)_{//} - \left(\frac{\Delta a}{a_o} \right)_{//} + 2 \left[\left(\frac{\Delta L}{L_o} \right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta a}{a_o} \right)_{\perp} \right] \quad (2.11)$$

La mesure simultanée à une même température T de $(\frac{\Delta L}{L_0}, \frac{\Delta a}{a_0}) //$,
 $(\frac{\Delta L}{L_0}, \frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ permet donc :

1°) Si la variation de $\log C$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est linéaire, de savoir qu'un seul type de défaut est présent dans l'intervalle de température considéré.

2°) Si tel est le cas, de connaître la nature du défaut par le signe des expressions $(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0})$.

3°) D'accéder à une mesure directe de $C(T)$ et donc de déterminer l'entropie S_f et l'énergie de formation E_f du défaut. L'intérêt de la méthode vient de ce que, lorsque l'on passe de T_0 à T , les effets de dilatation thermique et en particulier celui des vibrations anharmoniques, et les effets de relaxation au voisinage des défauts, sont les mêmes sur L et sur a . Ces termes disparaissent donc lors de la soustraction $(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0})$.

2.2 - LES IMPERATIFS LIES A L'ETUDE DES HEXAGONAUX.

Le principe de la méthode dilatométrique qui vient d'être résumé et que l'on qualifiera de traditionnelle fait apparaître, dans le cas des métaux hexagonaux, un certain nombre d'impératifs tant dans le domaine des techniques expérimentales que dans l'application du principe lui-même.

2.2.1 - Les techniques expérimentales.

La précision relative de 10^{-5} nécessaire à l'étude présente va se répercuter sur les mesures de dilatations relatives et de température.

2.2.1.1 - Mesures macroscopiques.

L'expression (2.10) montre la nécessité de connaître $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$, ce qui impose l'élaboration de deux barreaux monocristallins $B_{//}$ et $B_{\perp}$ sur lesquels l'axe de mesure sera respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$.

Le choix d'une méthode de mesure macroscopique de dilatation par visée optique directe et la précision souhaitée fixe l'ordre de grandeur des dimensions des barreaux. Une incertitude absolue de l'ordre du micron sur des échantillons de 50 cm de long semble parfaitement convenir puisqu'elle correspond à une incertitude relative de 2.10^{-6} .

Or une méthode par visée optique soulève un problème important qui est celui des repères de visée. Ce problème est d'autant plus délicat dans le cas des hexagonaux que le phénomène de sublimation au voisinage du point de fusion pour la plupart de ces métaux est important. Il faudra donc attacher une attention toute particulière à la réalisation pratique de ces "marques" de visée.

2.2.1.2 - Mesures paramétriques.

Les mesures simultanées de longueur et de paramètre ne pouvant se faire que de part et d'autre du barreau de mesure pour des impératifs de positionnement et de gradient de température, il est impossible d'utiliser directement les barreaux pour les mesures de paramètre pour deux raisons essentielles. D'une part une mesure de $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ sur le barreau $B_{//}$ permet uniquement des mesures $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$, d'autre part la méthode de diffraction des rayons X par réflexion impose, entre le faisceau incident de rayons X et le faisceau réfléchi, des angles particuliers qui ne permettent pas un choix des plans atomiques de réflexion quelconque. En effet, comme il sera dit dans la description du dispositif expérimental, le cône de sortie de la partie rayons X n'autorise qu'un angle de 30° entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi.

Il s'avère alors nécessaire de faire les mesures de paramètres $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ sur des plaquettes $P_{//}$ et $P_{\perp}$ monocristallines taillées suivant les plans de réflexion choisis et qui sont accolées aux barreaux $B_{//}$ et $B_{\perp}$ respectivement (Fig. 1). Il est à remarquer que ces plans de réflexion ne sont pas obligatoirement le plan de base et un plan perpendiculaire au plan de base mais des plans (h_i, k_i, l_i) qui ont respectivement des orientations aussi voisines que possible de ces deux options. La détermination de $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ est alors faite par le calcul à partir des valeurs $(\frac{\Delta d}{d_0})_1$ et $(\frac{\Delta d}{d_0})_2$ mesurées sur les deux plaquettes par l'intermédiaire des variations des angles de Bragg θ_{hkl} en fonction de la température.

2.2.1.3 - Mesures de température.

L'expression (2.10) et la précision relative de 10^{-5} indispensable aux mesures met en évidence la nécessité de déterminer les dilatations $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ à des températures définies avec une précision absolue de $\pm 0,1$ °C.

En effet les coefficients de dilatation dans le cas du cadmium variant de 2 à $5 \cdot 10^{-5}$ en fonction de la température et suivant la direction cristallographique entraînent, pour une incertitude sur la température $\Delta T = 0,1$ °C, une incertitude relative $\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$ de 2 à $5 \cdot 10^{-6}$.

La manipulation idéale consiste donc à mesurer simultanément et directement ces quatre grandeurs à la même température. Cependant on se heurte immédiatement à des impossibilités dans la réalisation pratique de ces mesures. En effet, un problème de positionnement des deux barreaux $B_{//}$ et $B_{\perp}$ compatible avec un gradient de température correct (inférieur à 0,1 °C sur l'ensemble des deux échantillons), avec l'absence de contrainte mécanique et avec la possibilité de mesures de paramètres à l'aide des rayons X, apparaît dès le premier examen insurmontable.

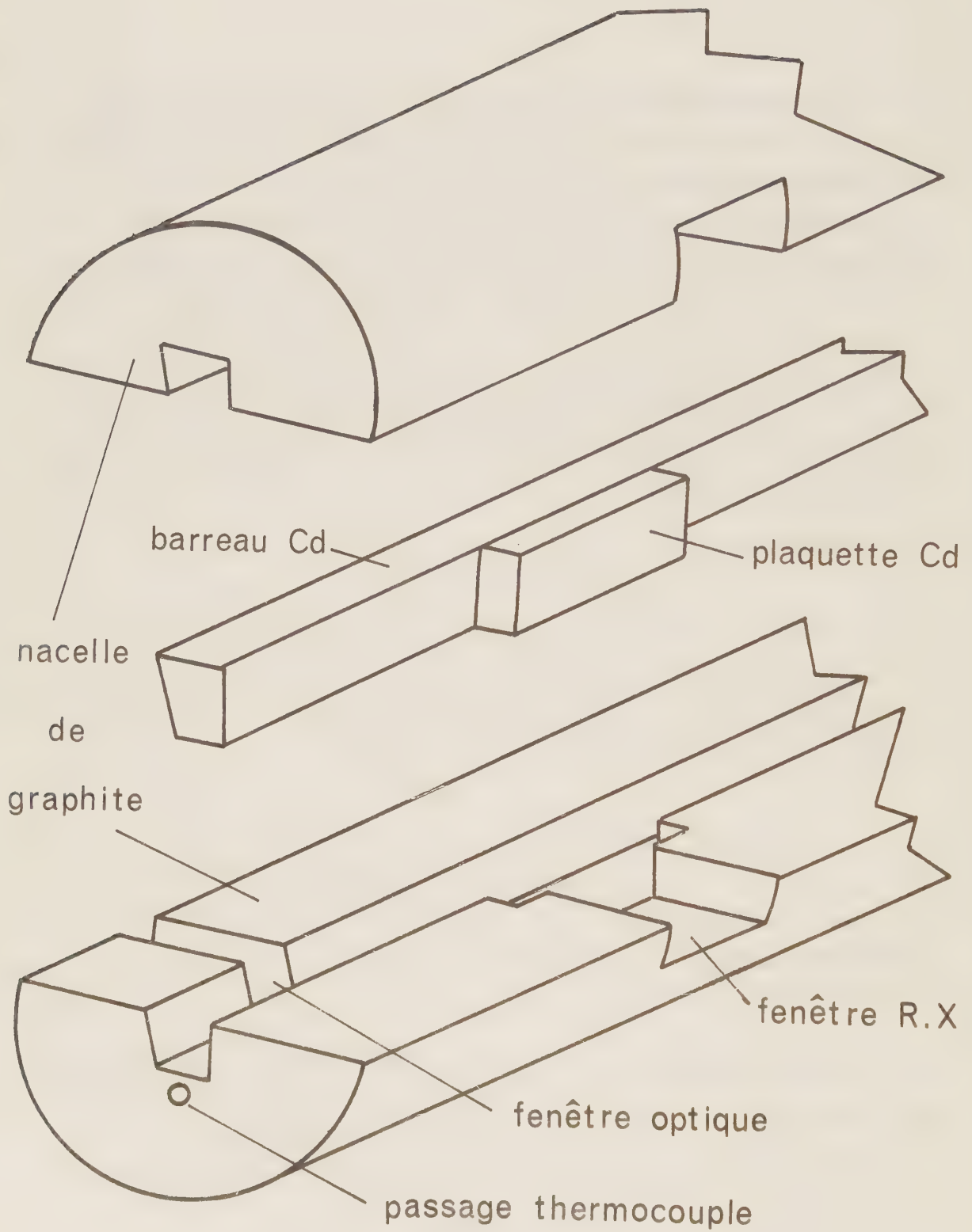


FIG. 1

Il est alors nécessaire de fractionner les mesures en deux séries, chaque série comprenant l'étude d'un barreau et de la plaquette correspondante.

Il se pose alors un problème important qui est celui de la reproductibilité dans les mesures de température afin de connaître les quatre termes de dilatation à une température définie à 0,1 °C près.

2.2.2 - Impératifs de principe.

Quatre questions fondamentales se posent :

Quel type de défaut ponctuel prépondérant peut-on espérer rencontrer à haute température dans des monocristaux de métaux hexagonaux ?

Quelle est l'influence de ces défauts sur les mesures de $\frac{\Delta L}{L_0}$?

L'étude aux rayons X permet-elle d'obtenir des valeurs de $\frac{\Delta a}{a_0}$ à l'équilibre significatives ?

Quel est le temps caractéristique de mise en équilibre et peut-on parler d'équilibre thermodynamique ?

2.2.2.1 - Précisons tout de suite que si l'on considère les enthalpies de formation des lacunes d'une part et des interstitiels d'autre part qui sont respectivement de l'ordre de 1 eV et 5 eV pour un métal courant, seules les concentrations en défauts lacunaires sont accessibles à l'expérience à haute température.

De plus, le rapport des concentrations en bilacunes C_{21} et lacunes C_1 , en supposant les termes entropiques peu différents de 1,

peut s'exprimer sous la forme (QUERE Y. (1967, p. 78) :

$$\frac{C_{21}}{C_1} \approx \frac{Z}{2} C_1 \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right) \quad (2.12)$$

où Z représente la coordinance du métal et H_L l'enthalpie de liaison de la bilacune. Or les estimations de H_L sont de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt, ce qui conduit à une valeur de $\frac{C_{21}}{C_1}$ qui reste inférieure à quelques 10^{-3} .

Ainsi, comme les concentrations de monolacunes ne deviennent notables qu'au voisinage du point de fusion, $C_1 \sim 10^{-4}$ à 10^{-3} à T_f , les concentrations en bilacunes restent beaucoup plus faibles, $C_{21} \approx 5.10^{-7}$ à 5.10^{-6} à T_f et ne seront, en principe, que difficilement détectées par la méthode dilatométrique.

A fortiori, des amas lacunaires ou interstitiels plus importants ne peuvent être directement mis en évidence. Cependant, les travaux de SEEGER (1969 - 1973), Von GUERARD et col. (1974) semblent venir, en partie, contredire ces affirmations. En effet, Von GUERARD interprète ses mesures par dilatométrie à l'équilibre thermodynamique dans l'aluminium par la présence à haute température d'une concentration de bilacunes non négligeable.

Les résultats expérimentaux sont en accord satisfaisant avec les mesures de SIMMONS et BALLUFFI (1960) et BIANCHI et col. (1966). Par contre, par ajustement à une expression du type $\frac{\Delta N}{N_0} = \exp \frac{S_{f1}}{k} \exp - \frac{H_{f1}}{kT}$ dans l'hypothèse de monolacunes, Von GUERARD donne des valeurs de $H_{f1} = 0,81$ eV et $S_{f1} = 3,12$ k alors que les mesures de SIMMONS et BALLUFFI et BIANCHI donnent respectivement 0,76 eV et 0,71 eV pour E_{f1} et 2,4 k et 1,76 k pour S_{f1} .

Von GUERARD utilise alors une valeur de l'enthalpie de formation de la monolacune dans l'aluminium $H_{f1} = 0,66$ eV déterminée par MCKEE (1972) par annihilation de positons. Les résultats expéri-

mentaux sont alors ajustés à une expression du type :

$$\frac{\Delta N}{N_0} = C_1 + 2C_{21} = \exp\left(\frac{S_{f1}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{f1}}{kT}\right) + 12 \exp\left(\frac{S_{f21}}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{f21}}{kT}\right) \quad (2.13)$$

où S_{f1} , S_{f21} , H_{f1} et H_{f21} sont respectivement les entropies et enthalpies de formation des monolacunes et des bilacunes.

De plus, on a $S_{f21} = 2 S_{f1} + \Delta S_{21}$ et $H_{f21} = 2H_{f1} - H_L$, où H_L est l'énergie de liaison de la bilacune et ΔS_{21} la variation d'entropie due à la formation de la bilacune. Les valeurs obtenues avec $H_{f1} = 0,66$ eV sont respectivement $S_{f1} = 0,6$ k, $S_{f21} = 2,2$ k, $H_{f21} = 1,09$ eV et $H_L = 0,23$ eV. Le rapport proposé des concentrations de monolacunes C_1 et de bilacunes C_{21} est alors tel que :

$$\frac{2C_{21}}{C_1 + 2C_{21}} \approx 50\%$$

Comme le pense cependant Von GUERARD, il est difficile, avec la précision des mesures dilatométriques, de déterminer avec certitude si l'interprétation lacune-bilacune est préférable à celle des monolacunes.

Enfin, si quelques doutes subsistent dans l'interprétation des courbes de concentration en fonction de la température dans le cas de l'aluminium, on peut penser que ce phénomène ne sera pas essentiel dans l'étude du cadmium où les valeurs de E_f pour la lacune mesurée par annihilation de positons (McKEE, 1972) et par étude dilatométrique (FEDER et NOWICK) sont en bon accord, de l'ordre de 0,40 eV. L'influence des bilacunes à haute température ne pourra être considérée que comme un terme de correction à la limite de la précision expérimentale.

2.2.2.2 - Afin d'apporter une réponse à la deuxième question, il est important de déterminer quelle va être la nature des sources et puits de lacunes dans nos échantillons. D'une façon

générale, ces sources et puits peuvent être :

- . la surface de l'échantillon
- . les crans sur les dislocations
- . les joints de grains
- . les sous-joints

La présente étude portant sur des monocristaux, les joints de grains sont exclus et les sous-joints sont traités en terme de dislocations.

Afin de déterminer si la surface ou les dislocations jouent un rôle prépondérant dans l'émission et le piègeage des lacunes, on peut reprendre le raisonnement de DAMASK et DIENES (1963, p. 77). La vitesse de création (signe +) ou d'annihilation (signe -) des lacunes s'exprime alors par l'expression :

$$\frac{dn}{dt} = \pm \alpha D n \quad (2.14)$$

où n est le nombre de défauts présents à l'instant donné, D est le coefficient d'autodiffusion du matériau et α un facteur numérique qui dépend de la nature des sources ou puits.

Dans le cas des surfaces, pour un échantillon parallélépipédique de dimensions L_1, L_2, L_3 :

$$\alpha_S = \pi^2 \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right) / \text{sites par cm}^2 \quad (2.15)$$

Pour une distribution de dislocations de densité N_O par cm^2 :

$$\alpha_D = \frac{2 N_O}{\text{Log} \frac{r_1}{r_O}} \quad \text{avec } r_O \approx a_O \quad \text{et} \quad \pi r_1^2 \approx \frac{1}{N_O} \quad (2.16)$$

Si l'on calcule le rapport $\frac{\alpha_S}{\alpha_D}$ pour un barreau parallélépipédique de 50 cm de long et de 1 cm^2 de section, on se rend compte que la fréquence d'émission et d'absorption des lacunes est 5000 fois

plus importante sur les dislocations qu'en surface. Les lacunes apparaissent et s'annihilent donc dans le volume de l'échantillon et la surface libre joue alors un rôle négligeable. De même les expériences de SEIDMANN et BALLUFFI (1965) viennent confirmer l'importance des dislocations comme sources de lacunes. Ces auteurs ont mesuré par microscopie électronique la densité en joints de grains et en dislocations d'échantillons d'or ayant subi des chauffages pulsés par effet Joule et sur lesquels ont été réalisées des mesures de résistivité électrique. Pour interpréter les courbes obtenues, ils ont alors supposé que les lacunes se formaient soit sur les joints, sous-joints et surfaces libres, soit sur les dislocations et qu'elles diffusaient ensuite dans le métal. Ils ont alors résolu l'équation de la diffusion en supposant qu'au voisinage immédiat des sources, la concentration de lacunes est celle de l'équilibre.

Les calculs montrent alors que seule la présence des dislocations permet de faire correspondre les résultats théoriques aux valeurs expérimentales.

Cependant il faut signaler tout de suite que le rôle négligeable joué par la surface libre des échantillons dans l'émission et l'absorption des lacunes pourra être remis en cause par des phénomènes hors d'équilibre comme l'oxydation lente de la surface.

La question est maintenant de connaître l'influence de la création des lacunes sur les dilatations macroscopiques relatives et surtout les contributions des différentes familles de lacunes créées (surface, dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_i$) à ces dilatations. Or, seule l'émission ou l'absorption d'une lacune par diffusion d'un cran de dislocation-coin de vecteur de Burgers ayant une composante parallèle à la direction d'observation L_i apporte une contribution à la différence $\frac{\Delta L_i}{L_{0i}} - \frac{\Delta a_i}{a_{0i}}$ (FIG. 2). Les lacunes créées sur la surface latérale du barreau et sur les dislocations de vecteur de Burgers perpendiculaire à L_i ne peuvent être détectées par la méthode dilatométrique.

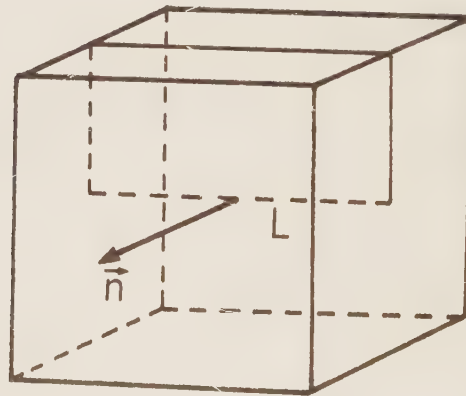
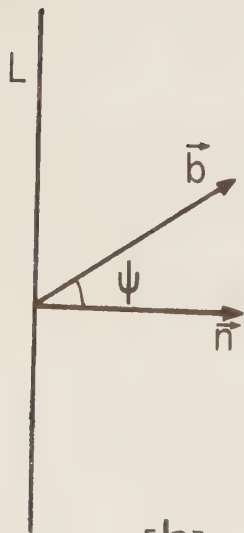
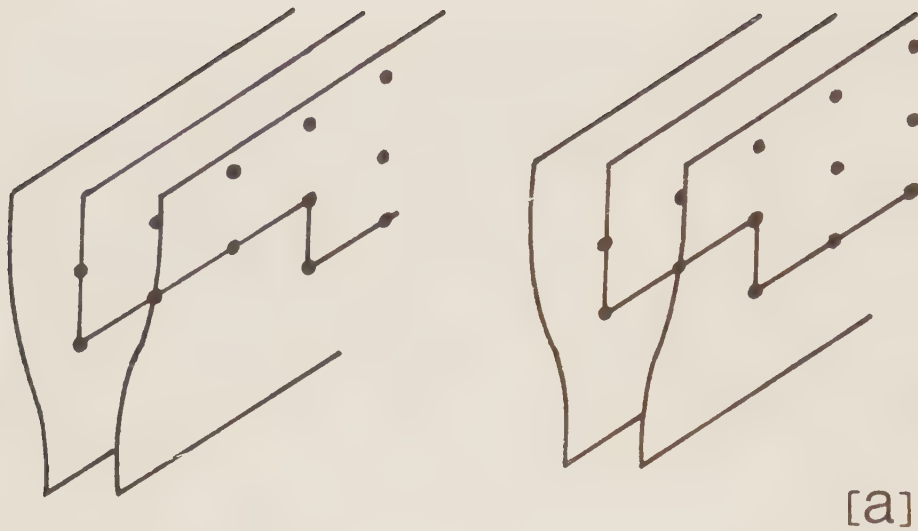


FIG. 2

- a) Montée d'un cran de dislocation.
- b) Plan de glissement de la dislocation L de vecteur de Burgers $\vec{b}$ et de vecteur unitaire normal $\vec{n}$.
- c) Demi-plan supplémentaire dont la surface varie en raison de la montée de la dislocation L .

Cette remarque amène à formuler une des hypothèses fondamentales de la méthode dilatométrique traditionnelle. La distribution à l'équilibre des différentes familles de dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{b}_1$ est identique dans les deux barreaux $B_{//}$ et $B_{\perp}$. En effet, seule une distribution à l'équilibre identique permettra de relier les deux séries de mesures et, par là même d'atteindre la concentration de lacunes à l'équilibre.

Cette affirmation peut se vérifier immédiatement en se plaçant dans le cas suivant qui est le plus défavorable :

a) Le barreau $B_{//}$ d'axe parallèle à l'axe $\vec{c}$ ne contient qu'une seule famille de dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{b}_1$ perpendiculaire à $\vec{c}$.

b) Le barreau $B_{\perp}$ d'axe perpendiculaire à $\vec{c}$ ne contient qu'une seule famille de dislocations de vecteur de Burgers $\vec{b}_2$ parallèle à $\vec{c}$.

Dans ces conditions, chaque différence $\frac{\Delta L_i}{L_{oi}} - \frac{\Delta a_i}{a_{oi}}$ est nulle et la concentration *apparente* de défauts est alors nulle.

2.2.2.3 - La réponse à la troisième question revient à déterminer le type de renseignements apportés par les mesures de rayons X. Un point essentiel est la connaissance de la profondeur de pénétration des rayons X à l'intérieur du métal considéré. Or, dans ce cas, la loi d'absorption est du type :

$$I = I_0 \exp - \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho \cdot d \right] \quad (2.17)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire, ρ la masse volumique et d l'épaisseur du matériau traversé.

Dans le cas du cadmium ($\rho = 8,64 \text{ g/cm}^3$), les deux radiations utilisées sont la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) et la raie $K\alpha_1$

du fer ($\lambda = 1,93597 \text{ \AA}$).

Les valeurs du coefficient $\frac{\mu}{\rho}$ pour ces deux radiations sont respectivement 250,5 et 448,4 cm^2/g .

Si on calcule la profondeur de demi absorption ($\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2}$), les valeurs obtenues sont sensiblement de 3 et 2 microns, ce qui correspond à quelques 10^4 plans atomiques. Or, si l'on prend comme volume de formation de la lacune $v_{f1} \approx 0,5 v$ atomique, une concentration de lacunes de 10^{-4} n'introduit sur la dilatation relative $\frac{\Delta a}{a_0}$ qu'un terme de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ en valeur moyenne pour l'ensemble du cristal. Comme il sera dit au paragraphe (5.4.2), d'éventuels effets de surface hors d'équilibre créant des sursaturations de lacunes ne pouvant excéder une valeur $\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{1}{10}$, n'introduisent qu'une correction de $2 \cdot 10^{-6}$ sur la valeur de $\frac{\Delta a}{a_0}$, ce qui est inférieur à la précision expérimentale.

En conséquence, on peut donc considérer que les mesures obtenues par la méthode de rayons X employée correspondent bien aux valeurs en volume des paramètres du réseau cristallin.

2.2.2.4 - Avant de relier la concentration de lacunes $C(T)$ mesurée par la méthode dilatométrique à l'expression donnée par la thermodynamique :

$$C(T) = \exp \frac{S_f}{k} \exp - \frac{E_f}{kT} \quad (2.18)$$

il est important de savoir si le temps caractéristique de mise en équilibre est compatible avec les temps d'observation de la méthode. Plusieurs expériences apportent une réponse à cette question, et en particulier les expériences de SEIDMANN et BALLUFFI (1965) sur l'or par chauffage pulsé, montrent que le temps caractéristique de mise en équilibre des défauts est de l'ordre du dixième de seconde. De plus, la courbe tracée par ces auteurs représentant le rapport

$f = \frac{C(t)}{C_0}$ en fonction du temps où $C(t)$ est la concentration de défauts à l'instant t et C_0 la concentration à l'équilibre, permet d'apprécier, au cours du temps, l'écart à l'équilibre. Les valeurs mesurées sur la courbe et rassemblées dans le tableau ci-dessous montrent que la concentration d'équilibre est atteinte au bout de 1,5 s avec une précision de l'ordre de $\frac{1}{100}$:

t s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
$f = \frac{C(t)}{C_0}$	0,55	0,71	0,80	0,85	0,89	0,91	0,925	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,985

Enfin, un calcul de MALLEJAC (1970) montre que, pour une concentration de lacunes de 10^{-4} la fréquence de saut d'un défaut est de l'ordre de 10^9 et que chaque atome effectue en moyenne 10^5 sauts par seconde.

En conséquence, les temps de mesures optiques et de rayons X pour une température stabilisée T étant toujours supérieurs à la dizaine de minutes, on pourra considérer que les lacunes créées par l'élévation de la température de l'échantillon sont à l'équilibre thermodynamique

2.3 - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL COMPATIBLE AVEC CES IMPERATIFS.

2.3.1 - Préparation des échantillons.

Comme il a été dit, l'application de la méthode dilatométrique traditionnelle à l'étude des métaux hexagonaux nécessite l'obtention de deux grands monocristaux $B_{//}$ et $B_{\perp}$ d'environ 50cm de long, orientés respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, et de deux plaquettes monocristallines taillées suivant les

plans de réflexion choisis pour les rayons X.

L'élaboration de ces cristaux s'effectue en deux temps qui comprennent d'une part la croissance libre de monocristaux de gros diamètre (3 à 4 cm), et d'autre part la croissance orientée des grands barreaux monocristallins.

2.3.1.1 - Croissance de monocristaux de gros diamètre.

La cristallisation est effectuée suivant une méthode de Bridgmann dans un montage vertical. Le creuset utilisé dans le cas du cadmium est un creuset en pyrex (FIG. 3) revêtu intérieurement d'un dépôt de carbone effectué par évaporation lente d'une solution de graphite colloïdal dans l'ammoniaque. Ce dépôt empêche le phénomène de "collage" du cadmium sur le verre.

Le creuset est positionné suivant l'axe d'un four mobile verticalement. Après un chauffage sous vide secondaire pendant plusieurs heures au voisinage de 250 °C, le creuset est alors scellé sous vide. Une première passe de fusion à vitesse rapide (2cm/h) est alors effectuée afin d'obtenir un bloc homogène de métal ayant la forme du creuset et en particulier la forme de la pointe inférieure d'où partira la germination. Vient ensuite la passe de cristallisation à vitesse lente (1mm/h) qui revient à déplacer le front de solidification de bas en haut à partir de la pointe.

Les échantillons obtenus sont pratiquement toujours monocristallins. Sur l'ensemble de ces monocristaux, il a été observé deux directions de croissance privilégiées : l'axe des cristaux fait approximativement un angle de 10° ou de 40° avec l'axe $\vec{c}$.

Une attaque à l'acide nitrique dilué suivie d'un rinçage prolongé à l'eau distillée permet, d'une part de révéler les grains éventuels, et d'autre part de nettoyer les différents échantillons.

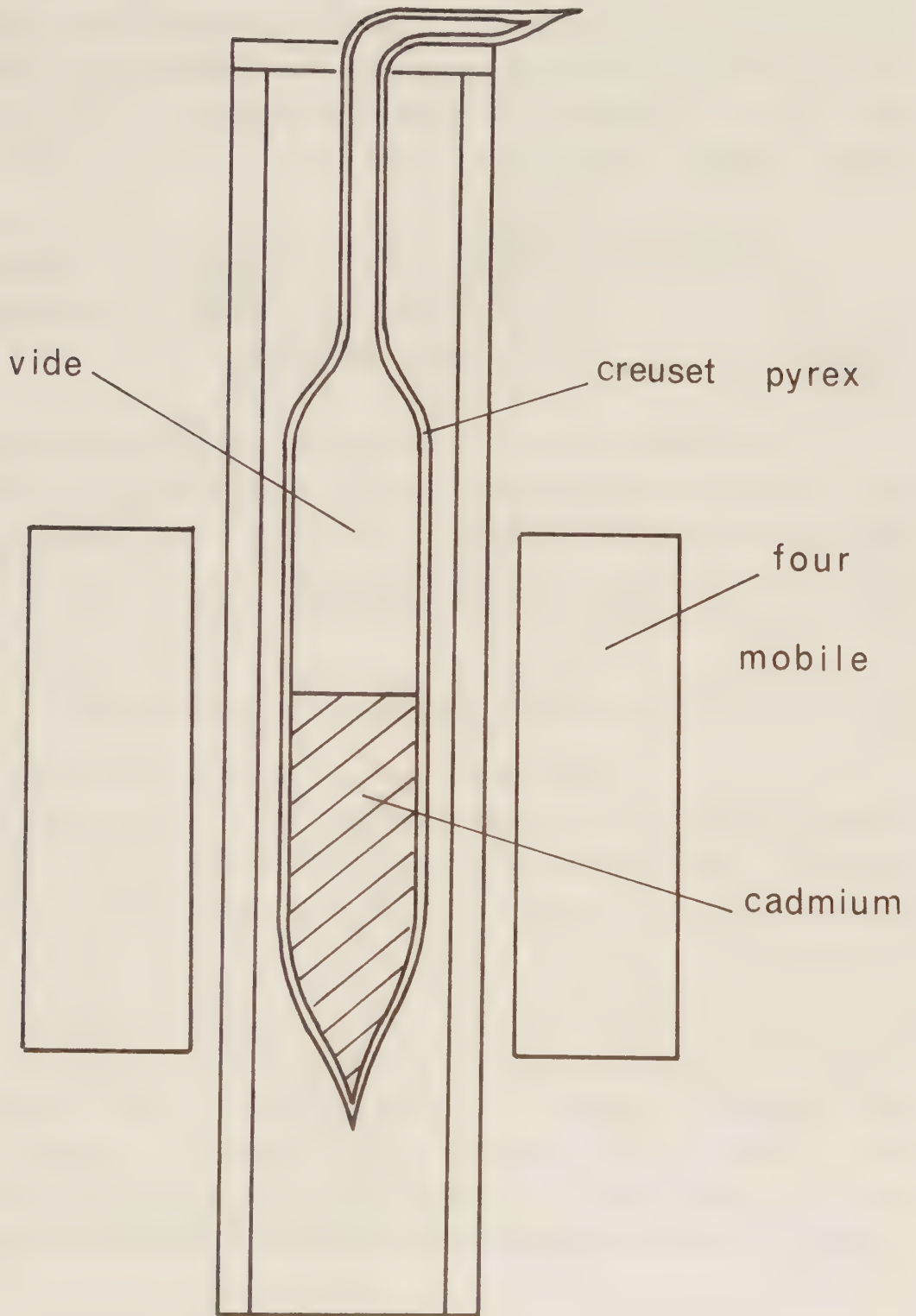


FIG. 3

Une étude minutieuse aux rayons X par la méthode de Laue permet de parfaire cette recherche de grains mais aussi d'orienter le monocristal obtenu. L'orientation se fait sur un porte échantillon réglable (FIG. 4) spécialement conçu à cet effet et qui peut être également placé soit dans la cuve d'une machine à usiner par électro-érosion, soit sous une scie chimique à acide nitrique dilué à 50%.

Ces monocristaux de gros diamètre servent en effet à la fois à la préparation des plaquettes $P_{//}$ et $P_{\perp}$ et des germes parallélépipédiques de quelques centimètres de long et de 1 cm^2 de section qui entrent dans l'élaboration des grands monocristaux.

Les coupes réalisées à l'aide de la scie par électro-érosion étant 4 fois plus rapides qu'à l'aide de la scie chimique mais aussi créant beaucoup plus de dislocations en surface, l'électro-érosion sert à réaliser les coupes de mise en forme des échantillons, la scie chimique étant réservée pour les coupes de finition.

2.3.1.2 - Croissance orientée de grands monocristaux.

La méthode utilisée est encore une méthode de Bridgmann appliquée à un montage horizontal (FIG. 5). Un creuset de graphite de haute pureté de 70cm de long, de section carrée de 3cm de côté (FIG. 6) est placé à l'intérieur d'une gaine en acier inoxydable. L'une des extrémités de cette gaine peut se fixer sur une masse de laiton refroidie par une circulation d'eau. Sur cette masse vient se visser une tige de cuivre qui soutient le creuset et assure un gradient de température important. L'enceinte ainsi constituée peut être utilisée sous vide ou en surpression (jusqu'à 2 bars). Un four mobile suivant l'axe de l'ensemble permet de déplacer la zone de fusion avec une vitesse voisine de 1cm/heure, tant pour la fusion et la mise en forme des barreaux que pour la cristallisation à partir des germes orientés.

Cette technique est assez délicate car elle nécessite une fusion partielle du germe accolé au barreau et une cristallisation

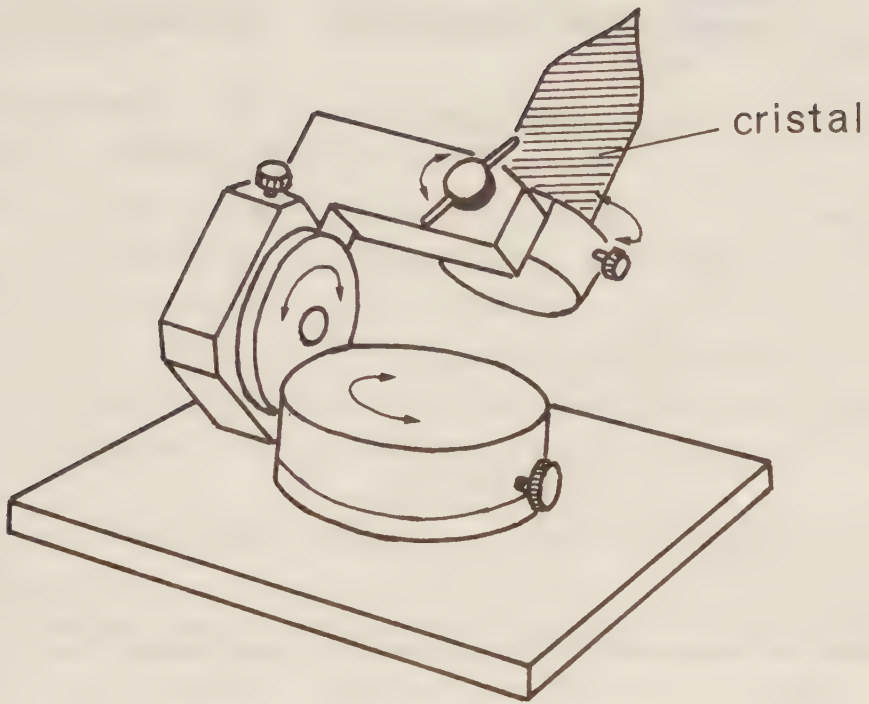


FIG. 4

Support de cristal orientable

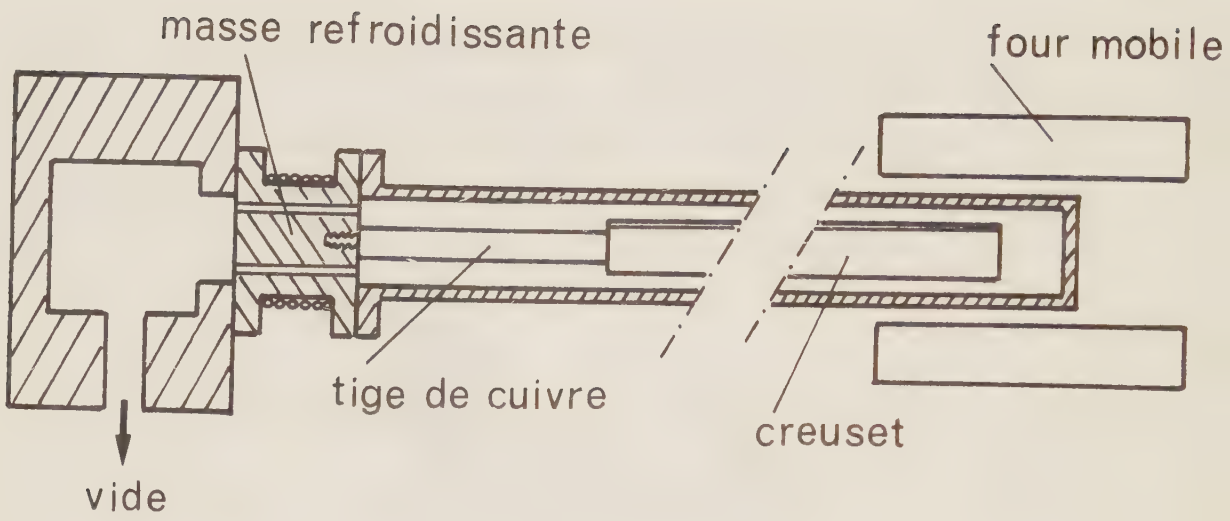


FIG. 5

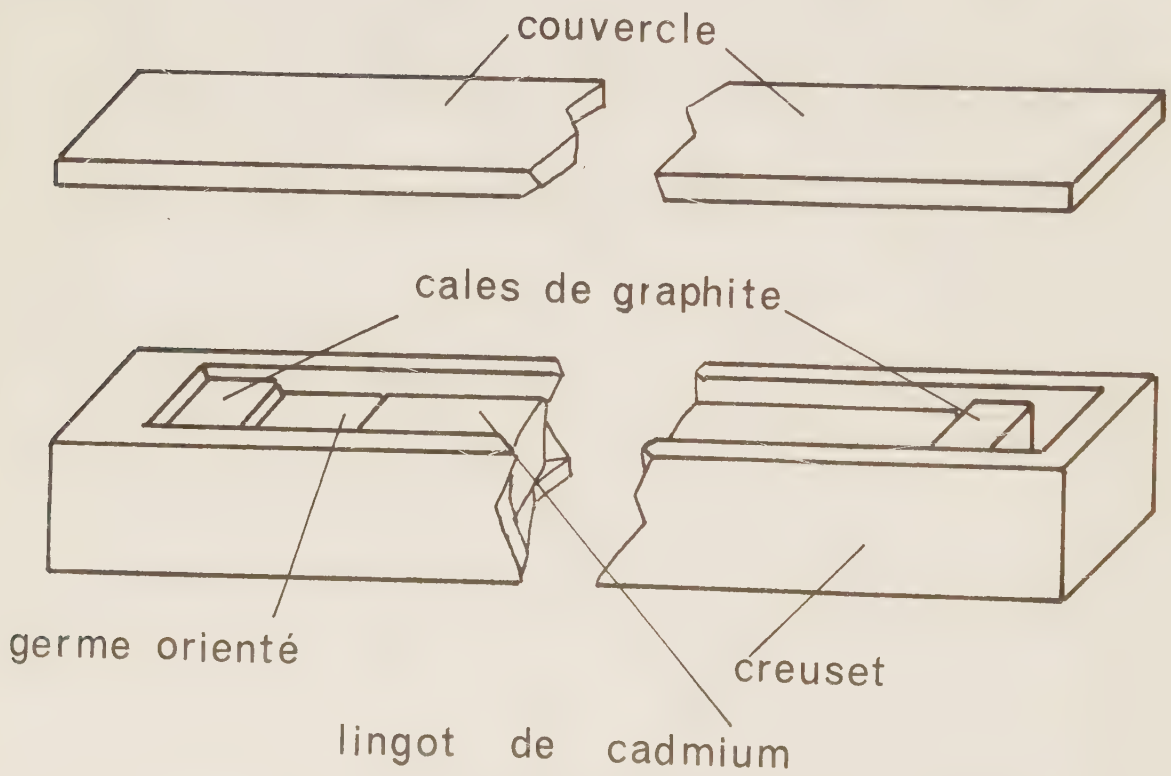


FIG. 6

orientée à partir de ce germe sur l'ensemble du barreau.

Ce germe ne mesurant que quelques centimètres (pour l'étude du cadmium les germes mesuraient 3 cm de long), il est nécessaire de maîtriser la limite de fusion par positionnement du four avec une incertitude inférieure au centimètre.

Cette technique a permis d'obtenir les deux barreaux de cadmium $B_{//}$ et $B_{\perp}$ de 60cm de long et d'environ 1 cm² de section, orientés respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ avec une précision de l'ordre du degré. La section des barreaux est légèrement trapézoïdale afin d'en faciliter le démoulage. Bien qu'aucun sous-joint ne puisse être décelé par l'attaque chimique, l'analyse systématique aux rayons X indique des oscillations de l'ordre du degré autour des directions parallèle et perpendiculaire à $\vec{c}$.

Du fait de la forte anisotropie de dilatation du cadmium (le rapport des coefficients de dilatation linéaire $\frac{\alpha_{//}}{\alpha_{\perp}}$ variant de 2 à 3) l'élaboration du barreau $B_{//}$ a été délicate. En effet les contraintes longitudinales imposées par le creuset favorisent une croissance orientée perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

Afin de limiter ces contraintes, l'extrémité fixe du creuset a été remplacée par une cale mobile en graphite pouvant glisser assez librement à l'intérieur du creuset.

2.3.1.3 - Usinage final : Préparation des repères.

Les barreaux bruts de cristallisation mesurent 62cm. La longueur utile étant de 55cm, une coupe par électroérosion de 3,5cm à chaque extrémité a été réalisée. Ces coupes permettent d'éliminer la jonction germe-barreau et la "queue" du barreau qui, à la suite des passes de fusion successives contient une grande partie des impuretés résiduelles existantes.

Le problème de réalisation des repères de visée doit alors tenir compte de la facile sublimation des hexagonaux et ne permet pas d'utiliser des marques de surface telles que des empreintes de micro-dureté. Pour les mêmes raisons, l'utilisation des extrémités des barreaux comme repères de visée est à exclure car la perte des atomes à partir de la surface entraîne un raccourcissement parasite des échantillons. La sublimation provoque, de plus, une érosion des arêtes vives des échantillons et une détérioration légère de l'état de surface.

Les repères de visée qui ont été finalement retenus sont les suivants : à 2,5cm de chaque extrémité, un trou borgne de 2mm de diamètre et de 3mm de profondeur a été percé par électro-érosion sur une face de chaque échantillon. Sur cette même face, dans un plan passant par l'axe du trou borgne et normal à l'axe du barreau, une fente de 0,09mm de large a été réalisée sur une profondeur de 1mm. Un fil de tungstène de 0,1mm qui servira de réticule a été introduit à force dans cette fente (FIG. 7). Chaque extrémité comporte donc deux repères qui sont les intersections du contour apparent du fil de tungstène avec le plan horizontal passant par l'axe des trous borgnes (FIG. 8).

Après une dernière attaque à l'acide nitrique dilué suivie d'un rinçage abondant à l'eau distillée et d'un séchage, le barreau peut alors être introduit dans le four pour les mesures.

L'élaboration des plaquettes pour les mesures de paramètre est plus directe. Les plaquettes parallélépipédiques (30x15x10mm) qui seront accolées aux barreaux de mesure sont usinées à partir des gros monocristaux. La mise en forme est réalisée par électro-érosion, la coupe de la face d'étude étant faite à l'aide de la scie chimique. Une attaque douce à l'acide nitrique permet ensuite d'éliminer l'écrouissage et les impuretés de surface.

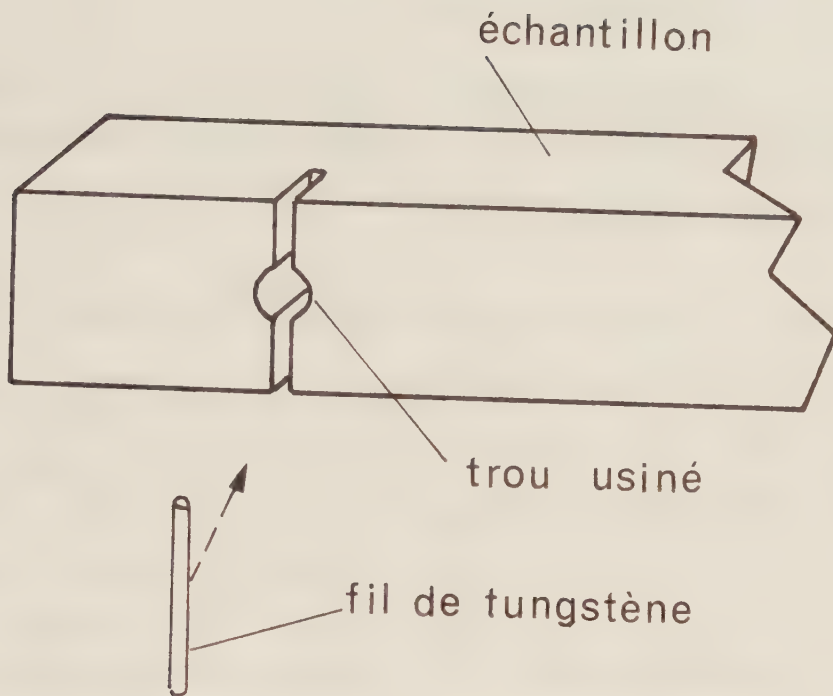


FIG. 7

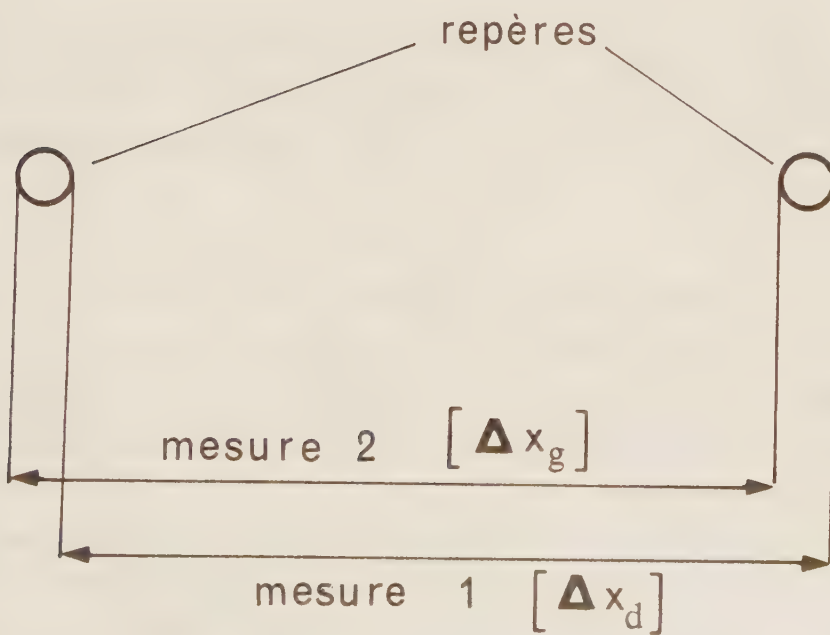


FIG. 8

2.3.2 - Dispositif de mesure.

L'ensemble du dispositif de mesure utilisé a été décrit précédemment (BIANCHI, 1968 - MALLEJAC, 1970). Seules seront résumées les principales caractéristiques.

2.3.2.1 - Le système de chauffage. Mesure des températures.

Le tube laboratoire en acier réfractaire d'un diamètre de 70mm et d'une longueur de 3,50m est placé dans un édifice de briques réfractaires (FIG. 9). Ce tube-laboratoire comporte latéralement une fenêtre à rayons X fermée par une feuille de mylar et quatre fenêtres de visée fermées par des disques de silice reposant sur des joints toriques haute température (FIG. 10). L'enceinte ainsi formée peut tenir un vide de 10^{-2} torr et supporte des pressions de l'ordre de 2 à 3 bars d'hélium purifié qui est envoyé à l'intérieur du tube-laboratoire afin de limiter au mieux la sublimation à haute température.

Le chauffage est assuré par six enroulements indépendants noyés dans l'édifice de briques réfractaires. Trois de ces enroulements sont placés au voisinage des fenêtres pour y compenser les fuites thermiques.

Afin de favoriser par conduction l'isothermie du four et compte-tenu de la très mauvaise tenue mécanique des monocristaux de métaux hexagonaux, l'échantillon de mesure est placé à l'intérieur du tube-laboratoire dans un coeur de graphite de haute pureté de 1,80m de long et 70mm de diamètre (FIG. 1) où il repose sur toute sa longueur. Un tube d'acier inoxydable de 10mm de diamètre traversant l'ensemble du tube-laboratoire passe à l'intérieur du coeur de graphite, à 1mm au-dessous de l'échantillon et sans contact avec celui-ci. Ce tube contient une tige de silice qui sert de guide à un thermocouple unique (Pt,Pt-Rh à 10%). Ce thermocouple mobile à l'intérieur de sa gaine permet de contrôler en permanence la température sur toute la longueur des échantillons.

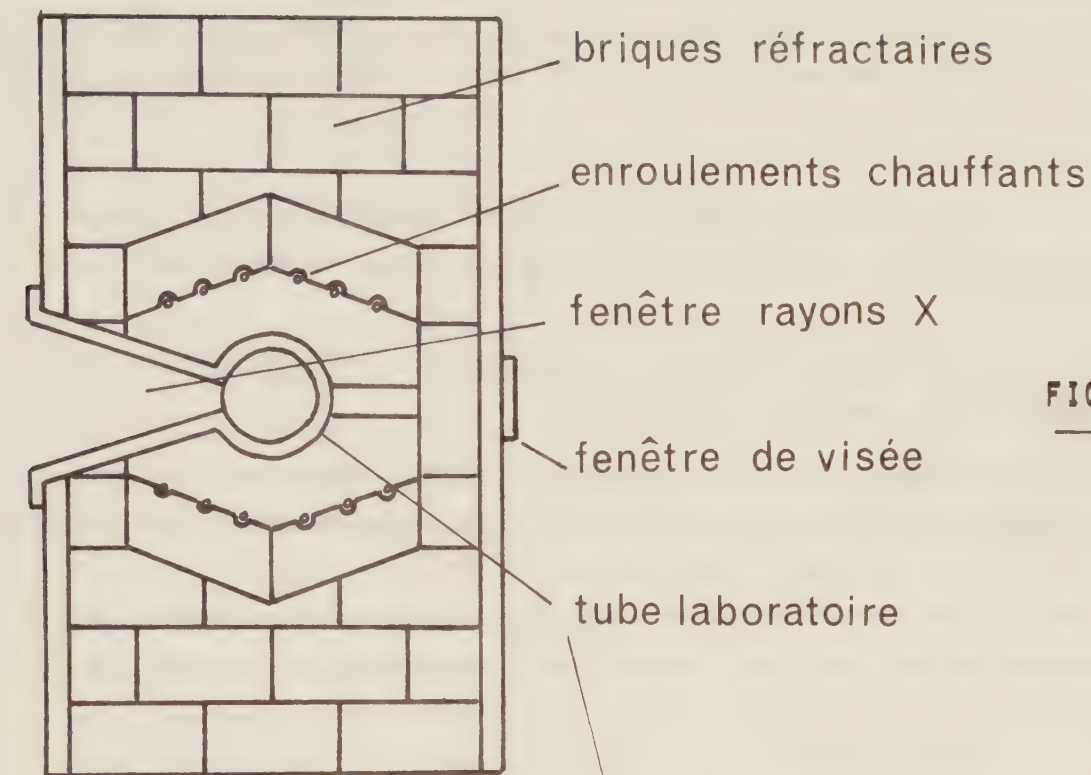
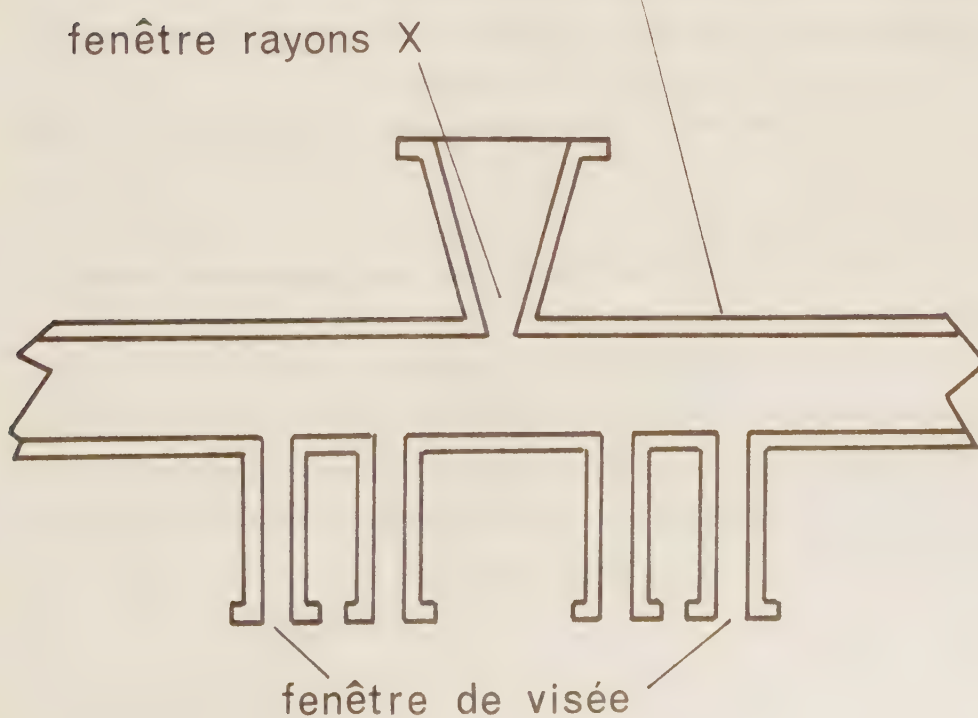


FIG. 9



Le choix d'un thermocouple unique a été dicté par un des principaux impératifs de la méthode qui est la précision de détermination de la température ($\Delta T = \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sur l'ensemble de l'échantillon. Un étalonnage comparatif de plusieurs thermocouples disposés à l'intérieur du four ne permet pas d'obtenir cette précision.

Le zéro des soudures froides est assuré de façon précise par de la glace fondante préparée à partir d'eau distillée.

Ce dispositif permet de réaliser à l'intérieur du four les conditions de température désirées :

- une zone isotherme à $\pm 0,1^{\circ}$ près sur toute la longueur du barreau pendant la durée de chaque série de mesures macroscopiques (de l'ordre de 30mm),
- une température stable à $0,1^{\circ}$ au niveau de la plaquette pour des durées allant jusqu'à 4 heures pour les mesures aux rayons X.

La reproductibilité dans les mesures de température entre les deux séries de mesures ($B_{//}$ et $B_{\perp}$) est obtenue au mieux en conservant scrupuleusement les mêmes conditions expérimentales :

- même matériau et même forme des échantillons,
- même atmosphère (He) à la même pression
- même système de mesure (un seul thermocouple)
- stabilisation de la température de la salle à $\pm 2^{\circ}$ grâce à un climatiseur.

Des vérifications complémentaires sont cependant entreprises pour déceler d'éventuels écarts. C'est ainsi qu'à l'intérieur du four un thermocouple différentiel permet de contrôler d'éventuels écarts de température. De plus, de fréquents étalonnages par bains fondus du thermocouple sont réalisés sous atmosphère neutre afin de détecter une éventuelle dérive systématique d'étalonnage due à des phénomènes de diffusion au niveau de la soudure chaude.

Il est à noter que la valeur exacte de la température dans l'absolu est moins importante pour cette étude que la connaissance à une même température des quatre dilatations relatives macroscopiques et paramétriques.

2.3.2.2 - Le dilatomètre optique.

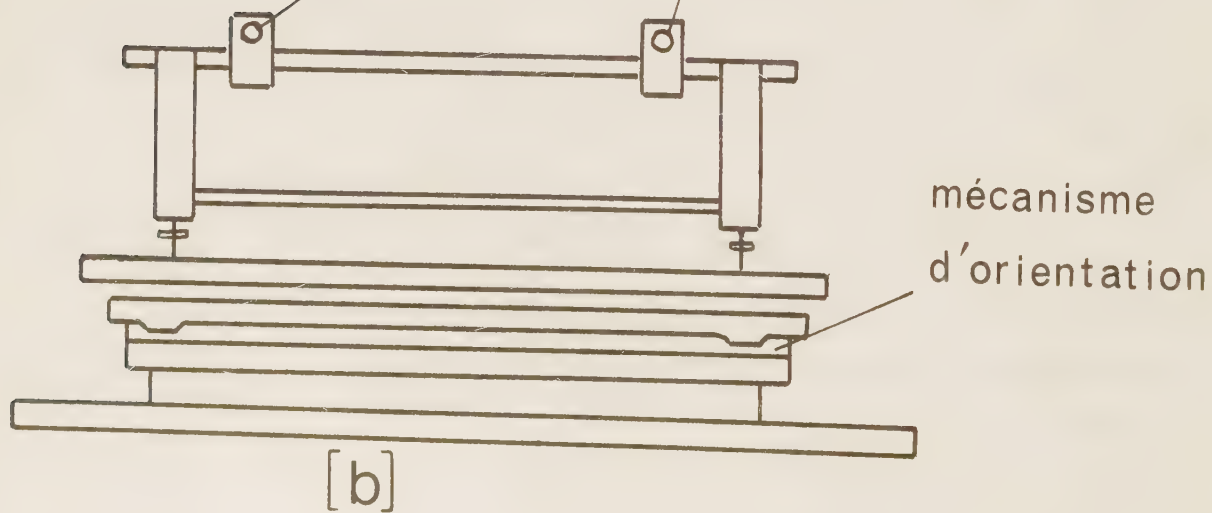
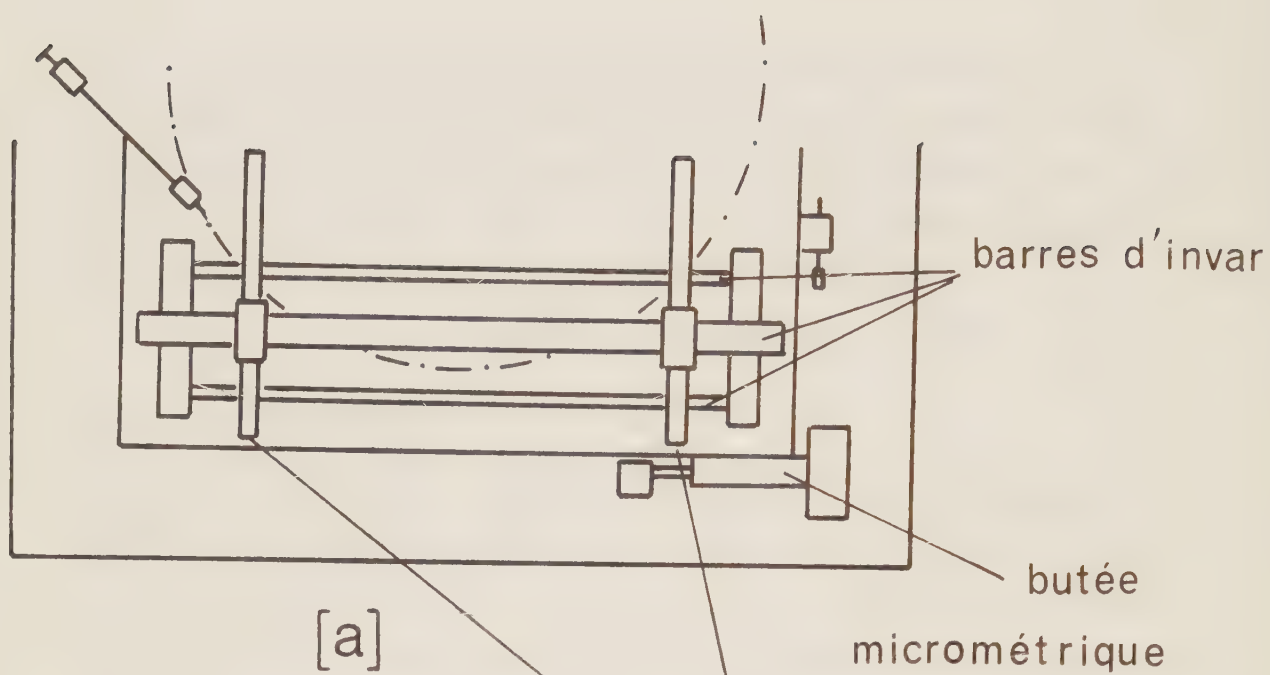
Le dilatomètre optique est essentiellement constitué de deux microscopes distants d'environ 50cm, fixés solidairement à une barre d'invar et disposés sur un banc d'optique mobile parallèlement à l'échantillon sur des glissières au micron (FIG. 11). Ces microscopes sont munis de dispositifs de transport d'images qui permettent d'effectuer les visées à l'intérieur du four à une distance de l'ordre de 30cm. Les déplacements du banc d'optique sont repérés à l'aide d'une butée micrométrique permettant de lire le dixième de micron et qui assure une précision absolue de l'ordre du micron, compte-tenu des capacités de visée de l'oeil de chaque expérimentateur.

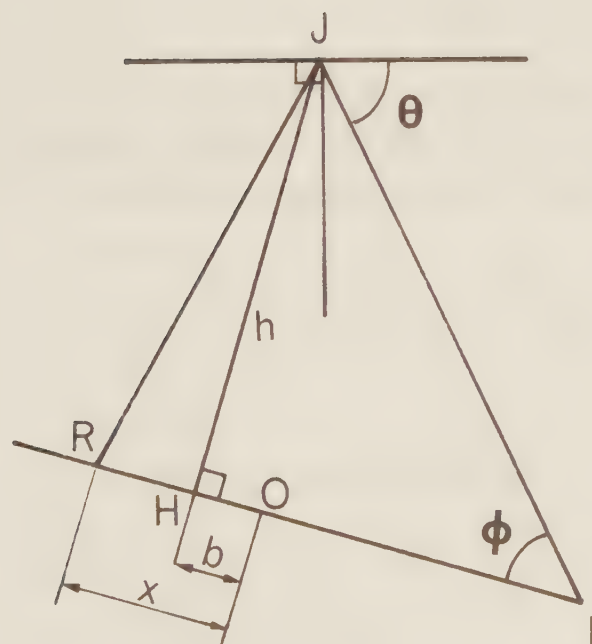
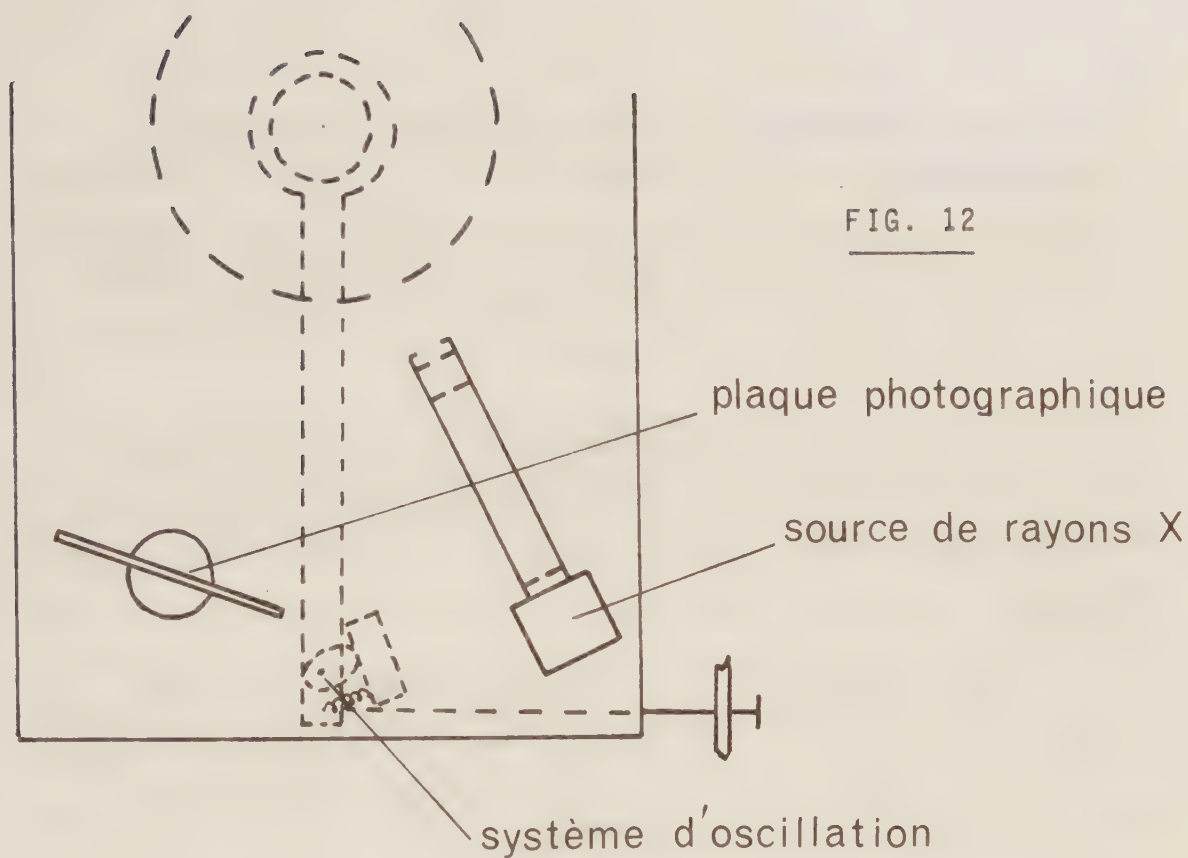
Le banc d'optique comporte de plus un réglage du parallélisme et de l'horizontalité des axes optiques. Une rotation d'axe vertical et un dispositif de translation normale à l'axe du barreau permettent la mise au point simultanée sur les deux fils repères.

Ce dispositif permet donc de suivre la variation de longueur entre les deux repères distants de 50cm avec une précision absolue de l'ordre du micron. La précision relative de 10^{-5} imposée par la méthode dilatométrique est donc atteinte.

2.3.2.3 - Le dilatomètre à rayons X.

Le dispositif de mesure du paramètre (FIG. 12) est extérieur au four, mais reste solidaire du bâti par son axe de rotation.





GEOMETRIE DU
DIFFRACTOMETRE

FIG. 13

L'ensemble repose sur un plateau mobile susceptible de trois déplacements :

- une translation horizontale, parallèle à l'axe du tube-laboratoire,
- une translation horizontale, orthogonale à la précédente,
- une rotation autour d'un axe vertical.

Cet ensemble supporte le tube à rayons X disposé dans une gaine protectrice fixée sur un goniomètre qui comporte une rotation d'axe vertical et trois translations orthogonales dont l'une est verticale.

Un ensemble de 3 fentes en plomb placées sur un support solidaire de la gaine délimite le faisceau. Des conduits à vide disposés sur le faisceau incident et réfléchi évitent une absorption importante des rayons X par l'atmosphère.

La position de réflexion sélective est déterminée à l'aide d'un compteur Geiger-Muller amovible et réglable. Une oscillation du dispositif de mesure par rapport au bâti autour de la position moyenne de réflexion avec une amplitude de 40 minutes d'arc et une période de 2 minutes permet de suivre avec précision l'impact du faisceau réfléchi. Une plaque porte-film est, à cet effet, fixée au plateau mobile par un support rigide. Une série de trous de 1mm de diamètre est percée à chaque extrémité de cette plaque et permet, par un éclairage approprié, de constituer sur le film des repères fixes par rapport au plateau.

2.3.3 - Description d'une "campagne" de mesures.

Pour des commodités de langage, les termes "*campagne*", "*palier*", "*point*", "*série*" et "*mesures*" définis par MALLEJAC (1970) sont repris ici. Une "campagne" de mesures représente l'ensemble des travaux qui permettent d'obtenir un couple de courbes continues de dilations macroscopique et paramétrique.

Ces courbes sont déterminées par "paliers" successifs de température. L'ensemble des valeurs mesurées retenues pour un palier sera appelé "point". Enfin, une "série" de résultats sera l'ensemble des points correspondant à une campagne et chaque point est issu d'un ensemble de "mesures".

Une campagne de mesures comportera donc l'établissement de points correspondant à des paliers de température régulièrement espacés entre la température ambiante et le voisinage du point de fusion du métal étudié. En général cette étude se fait pour des montées régulières en température suivies de la détermination de quelques points de contrôle au cours de la descente vers la température ambiante. Cependant, une étude très fine des courbes de descente et de montée s'avèrera indispensable par la suite. Chaque campagne nécessite une phase préliminaire de réglages puis une phase de mesures suivie de contrôles

2.3.3.1 - Les réglages préliminaires.

Les différents réglages décrits en détail par ailleurs (BIANCHI, 1968 - MALLEJAC, 1970) seront cités et seules les modifications apportées seront précisées.

Une des premières opérations est l'étalonnage du thermocouple de mesure (Pt, Pt.Rh 10%) qui se fait par comparaison avec le palier de fusion du zinc. Cet étalonnage se fait sous atmosphère contrôlée d'argon avec une masse de métal et un système de chauffage permettant d'obtenir des paliers de fusion de l'ordre de 20 minutes. Il est apparu au cours des différentes campagnes que la correction de thermocouple présente des variations inférieures à la précision d'étalonnage (de l'ordre de 0,2 °C). Elle a donc été considérée comme constante.

Après l'introduction des échantillons de mesures (barreau et plaquette) à l'intérieur du four et les réglages habituels du dila-

tomètre optique (éclairage correct des repères, parallélisme des microscopes, translation du dilatomètre parallèle à l'axe des repères de visée) il convient de déterminer la longueur initiale L_0 du barreau à la température de référence T_0 .

Cette détermination de L_0 est faite par comparaison avec une longueur étalon prise entre deux repères tracés sur une barre d'invar. Ces repères sont constitués de deux gravures dont les bords intérieurs et extérieurs sont distants respectivement de $499\,920 \pm 2\mu$ et $500\,128 \pm 2\mu$. Une translation du dilatomètre optique perpendiculaire au four permet, sans modification de réglage, de mesurer cette longueur étalon à l'extérieur du four et la distance entre les repères de l'échantillon à l'intérieur du four. L'incertitude sur L_0 peut être évaluée à $\pm 5\mu$.

Le dilatomètre à rayons X fait également l'objet de réglages précis. Une attention particulière est portée sur l'axe de rotation du dilatomètre qui doit coïncider au mieux avec le centre de la raie X incidente et le plan de la face de l'échantillon.

Une rotation autour d'un axe horizontal des échantillons permet alors de maintenir le faisceau X réfléchi dans un plan horizontal P_0 .

La géométrie du dilatomètre est alors définie dans ce plan par trois paramètres (FIG. 13, p. 60) :

- h = distance de l'axe à la plaque photographique
- b = distance entre le trou repère de droite de la plaque et le pied de la normale abaissée de l'axe sur cette plaque
- ϕ = angle entre la direction moyenne du faisceau incident et la direction horizontale de la plaque porte-film.

Les différents réglages doivent être effectués avec une très grande précision. Chaque imperfection se traduit sur les paramètres

géométriques du dilatomètre par des erreurs systématiques :

$$\begin{aligned}\Delta h &= \frac{1}{\sin\theta} \left\{ [\rho_{10} + (t-r \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}) \operatorname{tg}\alpha] \sin \phi + \rho_m \sin(\theta-\phi) \right\} - (1-l_0) \sin \gamma \\ \Delta b &= \frac{1}{\sin\theta} \left\{ [\rho_{10} + (t-r \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}) \operatorname{tg}\alpha] \cos \phi + \rho_m \cos(\theta-\phi) \right\}\end{aligned}\quad (2.19)$$

avec (FIG. 14) :

- ρ_{10} : distance de l'axe de rotation Ω du plateau mobile à la face F de l'échantillon lorsque celui-ci lui est parallèle.
- ρ_m : distance de Ω au rayon moyen IJ du faisceau incident
- t : distance de l'axe de rotation ω de l'échantillon à F
- r : distance de ω au plan de travail P_0
- α : écart angulaire entre F et la normale à P_0
- γ : écart angulaire entre la plaque photographique E et la normale à P_0 .

Le calcul de Δh et Δb tient compte du fait que la face F recevant le faisceau incident n'est pas normale au plan de travail et que l'axe de rotation du plateau mobile ne se trouve pas parfaitement dans F.

2.3.3.2 - Les mesures.

Le premier impératif, avant de commencer toute mesure macroscopique et paramétrique est l'obtention d'une température uniforme à $0,1^\circ$ près sur toute la longueur du barreau et pendant la durée des mesures. Cette durée peut varier de 30mn à basse température jusqu'à plusieurs heures au voisinage du point de fusion : ces paliers de température sont obtenus par action manuelle sur les systèmes de régulation des différents enroulements du four et sur les tensions appliquées. Le contrôle s'effectue bien sûr par l'intermédiaire du thermocouple mobile. Lorsque le palier de température est obtenu et reste stable dans le temps, les différentes mesures peuvent avoir lieu.

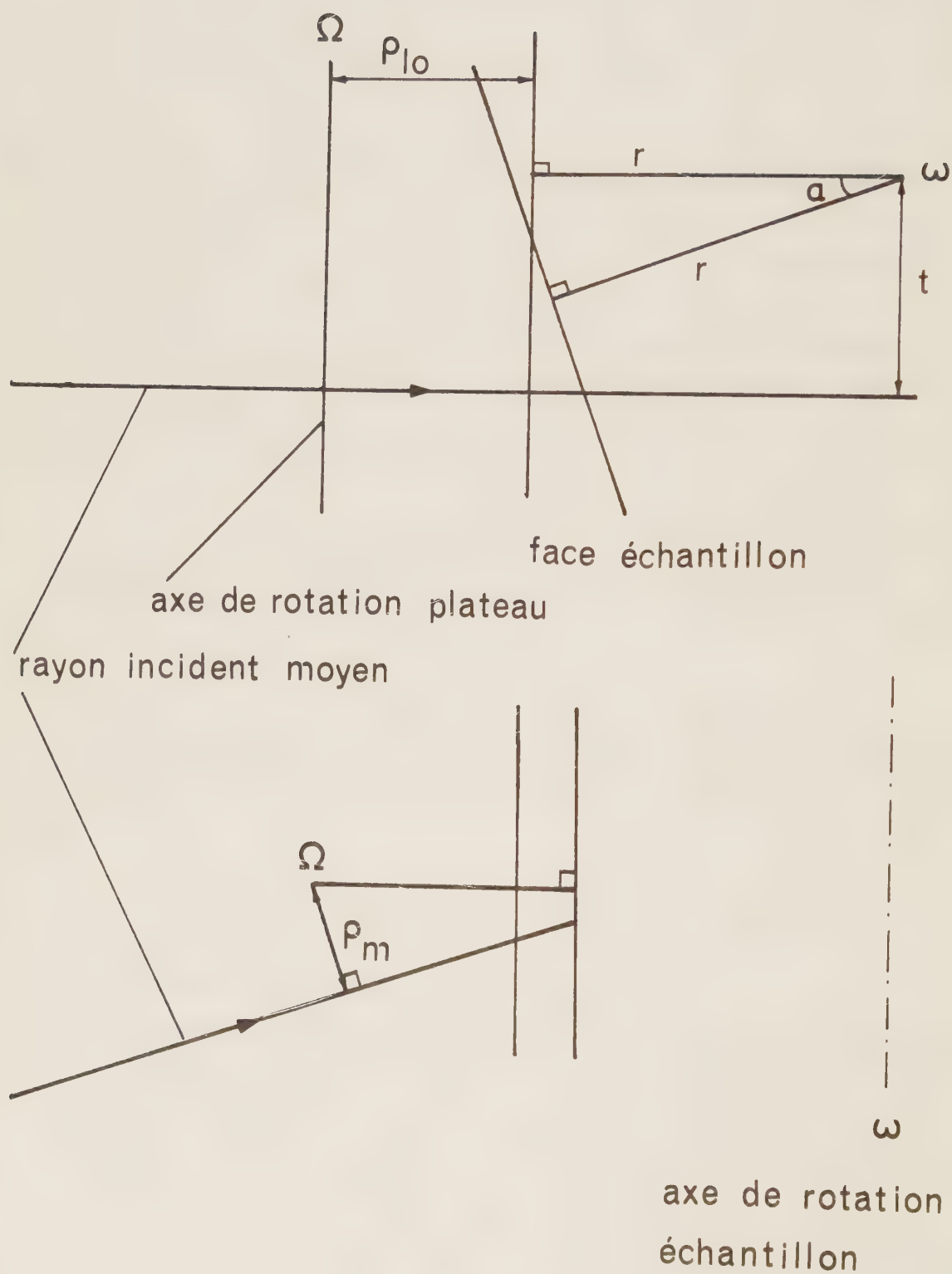


FIG. 14

2.3.3.2.1. - *Etablissement d'un point macroscopique.*
.....

Après avoir contrôlé les différents réglages : mise au point simultanée des deux microscopes et de leurs réticules, centrage des trous borgnes portant les fils repères dans le champ des microscopes, les opérateurs, toujours au moins au nombre de deux, passent alternativement du poste de visée au poste de contrôle de température.

Un point macroscopique comporte un minimum de 24 mesures. Chaque mesure nécessite le relevé sur la butée micrométrique des abscisses des 4 points repères qui sont les quatre bords des fils de tungstène.

Afin d'éliminer la dilatation transversale du fil ainsi qu'une erreur systématique d'asymétrie des repères, les différentes abscisses sont reliées deux à deux, comme l'indique la figure 8 pour donner, par différence, les variations $\Delta x_g(T)$ (mesures gauches) et $\Delta x_d(T)$ (mesures droites) qui permettront de calculer les dilatations relatives $\frac{\Delta L_i}{L_0}(T)$. Une des principales difficultés expérimentales de ces mesures est la nécessité, pendant la durée d'une campagne (de l'ordre de 2 mois), de conserver avec exactitude la distance séparant les deux microscopes du dilatomètre optique. Pour déceler un éventuel décalage dû à des causes accidentelles extérieures (chocs sur le dispositif des microscopes) ou à des phénomènes propres à l'échantillon de mesure, les valeurs Δx , en fonction de la température, sont portées sur un graphique de 4m sur 6m, où 1mm représente 2 μ en ordonnée et 1mm représente 0,1 °C en abscisse.

Finalement une température moyenne est déterminée et deux groupes de valeurs par observateur correspondant aux mesures droites et gauches sont obtenus. Une moyenne est alors effectuée par observateur et par groupe, ainsi qu'une moyenne générale par groupe. Ces différentes valeurs sont les éléments bruts d'un point macroscopique.

2.3.3.2.2. - *Etablissement d'un point paramétrique.*
.....

Les différents réglages consistent à se placer tout d'abord en position de réflexion sélective par rotation du dilatomètre X autour de l'axe du plateau. Cette position est déterminée à l'aide du compteur Geiger Muller. Une rotation du coeur de graphite permet ensuite de ramener éventuellement l'impact du rayon diffracté moyen au voisinage du centre du film.

Au cours de la pose de chaque cliché qui peut durer de 15mn à basse température à 4 heures au voisinage du point de fusion, le plateau est soumis à des oscillations symétriques par rapport à la position de réflexion sélective. Pendant ce temps, la température est contrôlée toutes les minutes au niveau du point d'impact du faisceau X sur la plaquette.

La position du film est repérée par rapport au plateau mobile en éclairant en lumière parallèle les trous pratiqués dans la plaque porte-film.

C'est par rapport à l'image de ces trous que sera déterminé, sur un lecteur de film à cellule, le lieu des maximums d'intensité. Ce lieu est repéré par l'abscisse du maximum, à deux niveaux différents. La dilatation ou contraction du film est mesurée par la distance qui sépare les centres des images des trous.

Une mesure paramétrique comporte donc la température moyenne pendant le temps du cliché, puis pour deux niveaux différents, l'abscisse du maximum d'intensité et la distance des images des trous correspondant à ces niveaux.

Un point paramétrique comprend en général deux mesures, soit deux clichés par palier de température.

Il est à noter, qu'étant donné l'inertie importante de l'ensemble de mesure mais aussi compte-tenu des impératifs sur la température, les différents paliers correspondant à des écarts de température de l'ordre de 10 °C sont espacés dans le temps avec une période de l'ordre de 8 à 10 heures.

2.4 - TRAITEMENT DES INFORMATIONS.

La phase d'expérimentation terminée, les mesures brutes d'une campagne sont rassemblées en deux tableaux : un tableau de mesures macroscopiques et un tableau de mesures paramétriques. Comme va le montrer la technique de traitement, l'exploitation complète des mesures nécessite la connaissance de l'ensemble des résultats des différentes campagnes.

On peut décomposer le traitement complet en trois grandes parties qui utilisent chacune un programme FORTRAN IV. Ces trois phases essentielles comprennent :

- un programme de traitement des mesures macroscopiques
- un programme de traitement des mesures paramétriques
- un programme qui regroupe les résultats des deux précédents et donne accès aux concentrations, à l'énergie et à l'entropie de formation des défauts.

2.4.1 - Le traitement des mesures macroscopiques.

Le rôle essentiel du programme macroscopique est de transformer les valeurs $\Delta x(T)$ définies précédemment en dilatations macroscopiques relatives $\frac{\Delta L}{L_0}(T)$ sous forme de tableaux de valeurs fonction de la température et sous forme de polynômes d'ajustement.

Son rôle secondaire est la mise en évidence et le calcul de l'amplitude de discontinuités éventuelles détectées sur les courbes

macroscopiques dues à des causes accidentelles comme un choc sur les microscopes en cours de campagne ou à des phénomènes de recuit hors d'équilibre. Cette recherche est d'ailleurs facilitée par l'observation de la courbe $\Delta x = f(T)$ tracée à grande échelle (6mx4m).

2.4.1.1 - Les données du programme.

Les données introduites en ordinateur comprennent :

- le numéro de la campagne N° et le nombre de points correspondants.
- l'angle entre l'axe sénnaire et la direction de mesure β
- la température de référence T_0 et la température de fusion T_f du métal
- la température d'ajustement T_a : température au-dessous de laquelle la concentration de défauts est supposée négligeable.
- le degré désiré pour l'ajustement polynomial d
- la longueur initiale du barreau L_0 à T_0
- les mesures d'allongement moyen ($\Delta x_g(T_i)$, $\Delta x_d(T_i)$) et la température correspondante T_i .

2.4.1.2 - Le principe du calcul.

La première phase du calcul consiste à ajuster par une méthode des moindres carrés, à un polynôme de degré d , les valeurs brutes "droites et gauches" $x(T)$ définies au paragraphe 2.3.3.2.1. Cet ajustement peut tenir compte des discontinuités éventuelles et les calculer. La même méthode permet de superposer les deux groupes de points droits et gauches. De plus, l'ajustement peut être fait jusqu'à la température de fusion du métal T_f d'une part et jusqu'à la température T_a qui est de l'ordre de $\frac{3}{4} T_f$ K, d'autre part.

Le lissage polynomial permet alors de calculer l'ordonnée à l'origine $\Delta x(T_0)$. Ce calcul se justifie par la grande difficulté de mesurer directement $\Delta x(T_0)$ avec la précision imposée ; de plus, il atténue l'importance donnée à un point particulier, donc diminue l'erreur aléatoire correspondante.

Cela nécessite cependant l'établissement de points expérimentaux suffisamment nombreux à des températures encadrant la température de référence T_0 .

La connaissance de $\Delta x(T_0)$ conduit au calcul de $(\frac{\Delta L}{L_0})(T)$

$$\frac{\Delta L}{L_0}(T) = \frac{\Delta x(T) - \Delta x(T_0)}{L_0} \quad (2.20)$$

Enfin un lissage polynomial de $(\frac{\Delta L}{L_0})(T)$ permet de calculer les dilatations relatives à toute température comprise entre T_0 et T_f afin de comparer les valeurs obtenues entre campagnes homologues et de relier ces résultats aux valeurs des paramètres en vue du calcul des concentrations de défauts.

2.4.1.3 - Résultats fournis par le programme macroscopique.

Les résultats des calculs sont successivement :

- les coefficients du polynôme des mesures brutes Δx en fonction de T °C.
- le tableau des valeurs T_i , $\Delta x(T_i)$ mesuré, $\Delta x(T_i)$ calculé, écart $\Delta x_m - \Delta x_c$
- le tableau des valeurs calculées $\Delta x(T_j)$, T_j pouvant être T_0 et les différentes températures des paliers obtenus à température décroissante.
- le tableau T_i , $(\frac{\Delta L}{L_0})(T_i)$ mesuré, $(\frac{\Delta L}{L_0})(T_i)$ calculé. Ecart.
- les coefficients des polynômes $(\frac{\Delta L}{L_0})(T)$
- le tableau des valeurs $(\frac{\Delta L}{L_0})(T)$ de 20 en 20° de T_0 à T_f .

Les principales utilisations de ces résultats seront les suivantes : les valeurs $(\frac{\Delta L}{L_0})T_i$ et le lissage polynomial jusqu'à T_f seront utilisés directement dans le calcul des concentrations de défauts. Les coefficients du lissage $(\frac{\Delta L}{L_0})$ jusqu'à T_a serviront à l'ajustement des paramètres géométriques du dilatomètre à rayons X. Un programme annexe permet d'obtenir un tableau des coefficients de dilatation en fonction de la température. Les valeurs obtenues dans l'étude du cadmium figurent dans le Tableau 20 et sur la Figure 17.

2.4.2 - Le traitement des mesures paramétriques.

Le calcul des dilatations relatives paramétriques passe par la connaissance des paramètres géométriques (h, b, ϕ) du dilatomètre à rayons X. La précision imposée par la méthode nécessite donc une détermination de ces paramètres avec une incertitude relative de 10^{-5} . Une mesure directe de $hb\phi$ avec cette précision s'avère tout de suite impossible, l'incertitude relative sur ces mesures ne pouvant dépasser quelques 10^{-3} .

Le rôle essentiel du programme paramétrique sera donc de calculer, à partir des valeurs mesurées, les paramètres géométriques du dilatomètre pour une campagne donnée, en ajustant de T_0 à T_a les dilatations macroscopiques et paramétriques dans un domaine où la concentration de défauts étant négligeable les deux dilatations doivent être identiques. La détermination de ce domaine sera d'ailleurs liée à la qualité de l'ajustement.

Un autre rôle important sera, à partir de ces valeurs, la détermination des dilatations relatives principales paramétriques.

2.4.2.1 - Les données du programme.

Les principales données sont :

N° : le numéro de la campagne.

h, k, l : les indices de Miller du plan de réflexion

h_0, b_0, ϕ_0 : une première estimation des paramètres géométriques

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé

a_0, c_0 : les paramètres cristallins à T_0

T_i, X_i, D_i, H_i : à une température T_i , l'abscisse X_i et la distance entre repères fixes D_i mesurée sur le film au niveau H_i (Deux niveaux sont nécessaires pour déterminer le lieu des maximums d'intensité).

e : la hauteur de l'image du rayon moyen.

Enfin les coefficients des deux polynômes $(\frac{\Delta L}{L_0})$ basse température (T_0 à T_a) (correspondant aux deux directions indépendantes du réseau) et donnés par le programme macroscopique.

2.4.2.2 - Le principe du calcul.

La première partie du programme est une phase de correction des valeurs brutes X_i en $f(T_i)$. Ces corrections tiennent compte en effet :

- de la contraction du film après traitement
- de la hauteur de la raie X qui peut être variable d'un cliché à un autre.

La correction de contraction du film peut se faire simplement si l'on suppose que la contraction est uniforme et si l'on connaît la distance entre les images des repères fixes.

Les mesures X_i à des niveaux discrets H_i conduisent à attribuer une pente à la raie qui peut être déterminée sur chaque cliché ou comme moyenne sur l'ensemble des clichés. Cette pente permet alors de calculer l'abscisse d'un point fixe repéré par l'image d'une particularité de la surface de l'échantillon ou plus simplement par le milieu de la raie.

Par ailleurs, l'impossibilité de maintenir parfaitement l'image de la raie dans le plan horizontal amène à faire une correction d'abscisse d qui consiste à ramener le rayon moyen dans ce plan

$$d = \frac{\cotg 2\theta'}{h} \frac{y^2}{2} \quad (2.21)$$

où θ' est le complément de l'angle de Bragg, h le paramètre géométrique défini précédemment et y le déplacement vertical mesuré sur le film (FIG. 15).

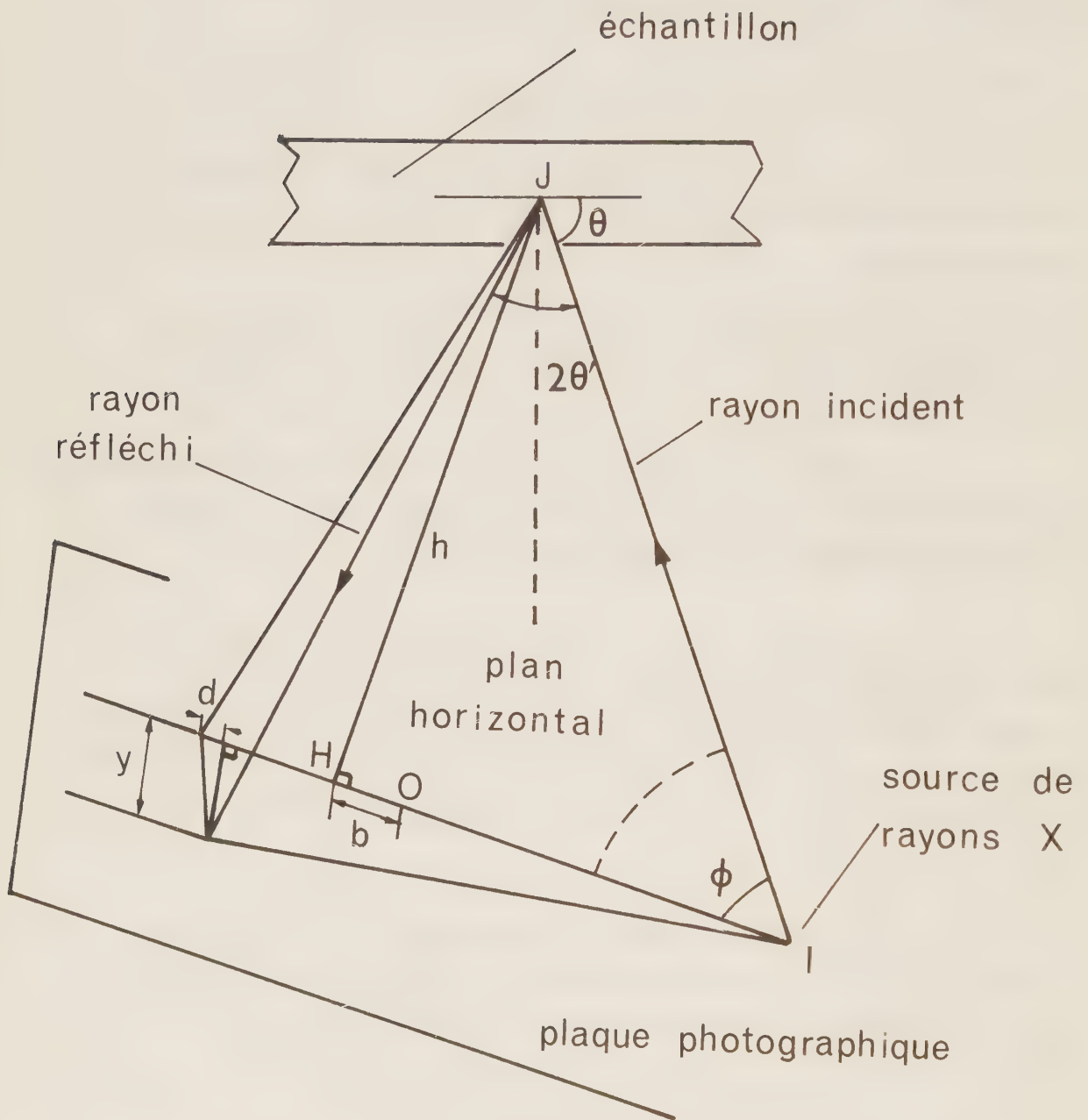


FIG. 15

L'impact du faisceau réfléchi se déplace en effet dans le plan de la plaque photographique sur une ellipse, intersection du cône de sommet J, d'angle au sommet $2\theta'$, d'axe JI avec la plaque.

Les mesures effectuées à deux niveaux et ensuite corrigées donnent alors deux déterminations de l'abscisse du maximum qui doivent être identiques. En l'absence de meilleure estimation, la moyenne arithmétique de ces deux valeurs caractérise le cliché correspondant.

La phase suivante du calcul est alors l'ajustement des paramètres géométriques du dilatomètre.

Une méthode de moindres carrés appliquée à une fonction $F(p_i)$ non linéaire en p_i est utilisée.

La fonction F choisie à partir des données paramétriques est la suivante :

$$F_{(T)} = \pi - 2\theta_{(T)} = \frac{\pi}{2} - \phi + \text{Arctg} \frac{X_{(T)} - b}{h} \quad (2.22)$$

où ϕ, b, h sont les paramètres géométriques,

$X_{(T)}$ l'abscisse de l'image de la raie à la température T,

$\theta_{(T)}$ l'angle de Bragg correspondant.

Cette fonction F sera ajustée à une fonction G qui exprime $\pi - 2\theta_{(T)}$ à partir des mesures macroscopiques. Or sauf cas particuliers, ces mesures macroscopiques sont en général faites suivant des directions différentes des mesures paramétriques et à des températures différentes. Il est alors nécessaire de combiner les deux séries de mesures macroscopiques indépendantes en utilisant les polynômes basse température (T_0 à T_a) déterminés par le programme macroscopique.

Un calcul géométrique simple permet tout d'abord de calculer les dilatations principales :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} = -1 + \left\{ 1 + \frac{\sin^2 \alpha_1 \left(2 \frac{\Delta L_2}{L_{02}} + \left(\frac{\Delta L_2}{L_{02}} \right)^2 \right) - \sin^2 \alpha_2 \left(2 \frac{\Delta L_1}{L_{01}} + \left(\frac{\Delta L_1}{L_{01}} \right)^2 \right)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \sin(\alpha_1 - \alpha_2)} \right\}^{1/2} \quad (2.23)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp} = -1 + \left\{ 1 + \frac{\cos^2 \alpha_2 \left(2 \frac{\Delta L_1}{L_{01}} + \left(\frac{\Delta L_1}{L_{01}} \right)^2 \right) - \cos^2 \alpha_1 \left(2 \frac{\Delta L_2}{L_{02}} + \left(\frac{\Delta L_2}{L_{02}} \right)^2 \right)}{\sin(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot \sin(\alpha_1 - \alpha_2)} \right\}^{1/2}$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les angles qui forment les directions de mesure de $\frac{\Delta L_1}{L_{01}}$ et $\frac{\Delta L_2}{L_{02}}$ avec l'axe sénaire.

Ces dilatations principales conduisent alors à la distance interréticulaire d'un plan quelconque (h,k,l) du réseau par :

$$d^2(T) = \frac{3a^2}{4} \cdot \frac{1}{(h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l^2)} \quad (2.24)$$

avec $a = a_0 \left(1 + \frac{\Delta a}{a_0} \right)$ et $c = c_0 \left(1 + \frac{\Delta c}{c_0} \right)$

L'expression de la fonction G est alors la suivante :

$$G = \pi - 2\theta_{(T)} = \pi - 2 \text{Arc sin } \frac{\lambda}{2d(T)} \quad (2.25)$$

La connaissance des paramètres géométriques du dilatomètre permet alors de calculer jusqu'à la température de fusion l'angle de réflexion de Bragg $\theta(T_1)$ et d'en déduire les dilatations relatives correspondantes $\left(\frac{\Delta d_1}{d_{01}}\right)$ et $\left(\frac{\Delta d_2}{d_{02}}\right)$ à partir des valeurs des paramètres cristallins du métal a_0 , c_0 déterminées à la température de référence choisie T_0 . Ces valeurs sont celles données dans la littérature pour

des températures voisines de 20 °C. L'incertitude relative sur ces grandeurs étant de l'ordre de 10^{-4} (Cf. Tableau 5), l'incertitude relative correspondante sur les dilatations relatives est au plus de l'ordre de 10^{-6} . L'utilisation de ces valeurs a_0 et c_0 déterminées avec cette précision de 10^{-4} convient donc parfaitement à l'étude présente puisqu'elle n'introduit que des corrections inférieures à la précision expérimentale.

Le calcul des dilatations relatives principales $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ se fait alors simplement à l'aide des expressions (2.23) à partir des valeurs $(\frac{\Delta d_1}{d_{01}})$ et $(\frac{\Delta d_2}{d_{02}})$. Deux polynômes représentant de T_0 à T_f ces dilatations relatives principales sont également obtenus.

2.4.2.3 - Les résultats fournis par le programme paramétrique.

Les résultats fournis sont les suivants :

- 1°) - le tableau des valeurs corrigées $X_{(i)}$, $H_{(i)}$, $T_{(i)}$
 - le tableau des valeurs $(\frac{\Delta a}{a_0})_{(i) //}$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{(i) \perp}$ à $T_{(i)}$ obtenues par les polynômes macroscopiques basse température.
 - les valeurs des paramètres ϕ, b et h obtenues au cours des itérations successives.
- 2°) - les coefficients des polynômes $(\frac{\Delta d}{d_0})(T)$
 - le tableau des valeurs $T_{(i)}$, $\frac{\Delta d}{d_0}(i)$ calculé, $\frac{\Delta d}{d_0}(i)$ ajusté, Ecart.
 - le tableau des valeurs $(\frac{\Delta d}{d_0})(T)$ de 20 en 20° de T_0 à T_f
- 3°) - le tableau des valeurs $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ ou $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ en $f(T)$
 - les coefficients des polynômes $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ ou $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$.

Pour des questions d'encombrement en mémoire de l'ordinateur et de détection d'erreurs expérimentales systématiques, ces différentes séries de résultats sont en général traitées séparément.

TABLEAU 5

Valeurs des paramètres cristallins du cadmium calculés à 21 °C

AUTEURS	PURETE	a_0 21 °C (Å)	c_0 21 °C (Å)
JETTE et FOOTE (1935)	99,94%	2,9789	5,6169
LU et CHANG (1941)	99,999%	2,9788	5,6166
TAYLOR et KAGLE (1963)	99,99%	2,9790	5,6165
FEDER et NOWICK (1972)	99,999%	2,9788	5,6164

Valeurs citées par FEDER & NOWICK à 26 °C

$$a_0 \text{ 26 °C} = 2,97910 \pm 0,00009 \text{ Å}$$

$$c_0 \text{ 26 °C} = 5,61792 \pm 0,00012 \text{ Å}$$

Valeurs utilisées pour cette étude :

$$a_0 \text{ 21 °C} = 2,9788 \text{ Å}$$

$$c_0 \text{ 21 °C} = 5,6166 \text{ Å}$$

2.4.3 - Comparaison des mesures macroscopiques et paramétriques.

Les points expérimentaux donnant les dilatations relatives macroscopiques et paramétriques sont donc obtenus pour des orientations et des températures toutes différentes. Toute comparaison n'est donc possible qu'après une homogénéisation des températures et des orientations. Une interpolation parabolique permet de calculer les différentes dilatations à une même température, directement à partir des mesures brutes. Cependant l'utilisation des données issues des lissages polynomiaux sont d'une plus grande souplesse d'application et conduit à des résultats tout-à-fait équivalents.

Le rôle du programme final est donc de déterminer, à partir des points expérimentaux macroscopiques et paramétriques, les concentrations de défauts en fonction de la température, ainsi que l'énergie et l'entropie de formation de ces défauts.

2.4.3.1 - Les données du programme.

Les principales données sont :

- les dilatations relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_{(1)}^{(i)}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{(2)}^{(i)}$ en fonction de $T_{(i)}$
- les coefficients des polynômes $(\frac{\Delta L}{L_0})_{(1)}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{(2)}$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$

2.4.3.2 - Le principe du calcul.

Après un calcul des dilatations principales, à partir des relations (2.23) le calcul des concentrations de défauts s'écrit :

$$C_{(T)} = 2 \left[\text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} \right] - \text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{\perp} \right] \right] + \text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right) - \text{Log} \left(1 + \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{//} \right)$$

$$\delta_{\perp} = \text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} \right] - \text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{\perp} \right] \quad (2.24)$$

$$\delta_{//} = \text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right] - \text{Log} \left[1 + \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{//} \right]$$

où $C(T)$ est la concentration de défauts, $\delta_{\perp}$ et $\delta_{//}$ représentent respectivement les contributions des familles de dislocations de vecteur de Burgers perpendiculaire et parallèle à l'axe $\vec{c}$, à la création et à l'annihilation des défauts.

L'étape finale du calcul consiste à identifier les valeurs expérimentales de $C(T)$ à l'équilibre à la relation fournie par la thermodynamique

$$C(T) = A \exp - \frac{E_f}{k_T} \quad (2.25)$$

Pour ce faire, le calcul développé par G. BIANCHI (1968) qui repose encore sur une méthode des moindres carrés est utilisé.

Le minimum de :

$$W = \sum_i \left[C(T_i) - A \exp - \frac{E_f}{kT_i} \right]^2 \quad (2.26)$$

est obtenu pour la valeur maximum de :

$$\rho^2(E_f) = \frac{(\sum_i u_i y_i)^2}{\sum_i u_i^2 \sum_i y_i^2} \quad (2.27)$$

avec $y_i = C(T_i)$, $u_i = \exp - \frac{E_f}{kT_i}$, $v_i = \frac{u_i}{T_i}$

L'estimation E_f^* de l'énergie de formation est alors donnée par l'abscisse du maximum de la courbe $\rho^2 = f(E_f)$

L'estimation A^* du coefficient entropique s'écrit alors :

$$A^* = \sum_i \frac{y_i u_i}{\sum_i u_i^2} \quad \text{pour } E_f = E_f^* \quad (2.28)$$

Un intervalle de confiance sur A et E peut être déterminé par les conditions suivantes :

$$(A-A_0) \sqrt{n-2} \left\{ \frac{\sum_i u_i^2 \sum_i v_i^2 - (\sum_i u_i v_i)^2}{\sum_i y_i^2 \sum_i v_i^2 - (\sum_i y_i v_i)^2} \right\}^{1/2} = 1 \quad (2.29)$$

$$\text{et } (E-E_0) \frac{A}{k} \sqrt{n-2} \left\{ \frac{\sum_i u_i^2 \sum_i v_i^2 - (\sum_i u_i v_i)^2}{\sum_i y_i^2 \sum_i u_i^2 - (\sum_i y_i u_i)^2} \right\}^{1/2} = 1$$

suivant une loi de Student à (N-2) degrés de libertés, N étant le nombre de points pris en considération.

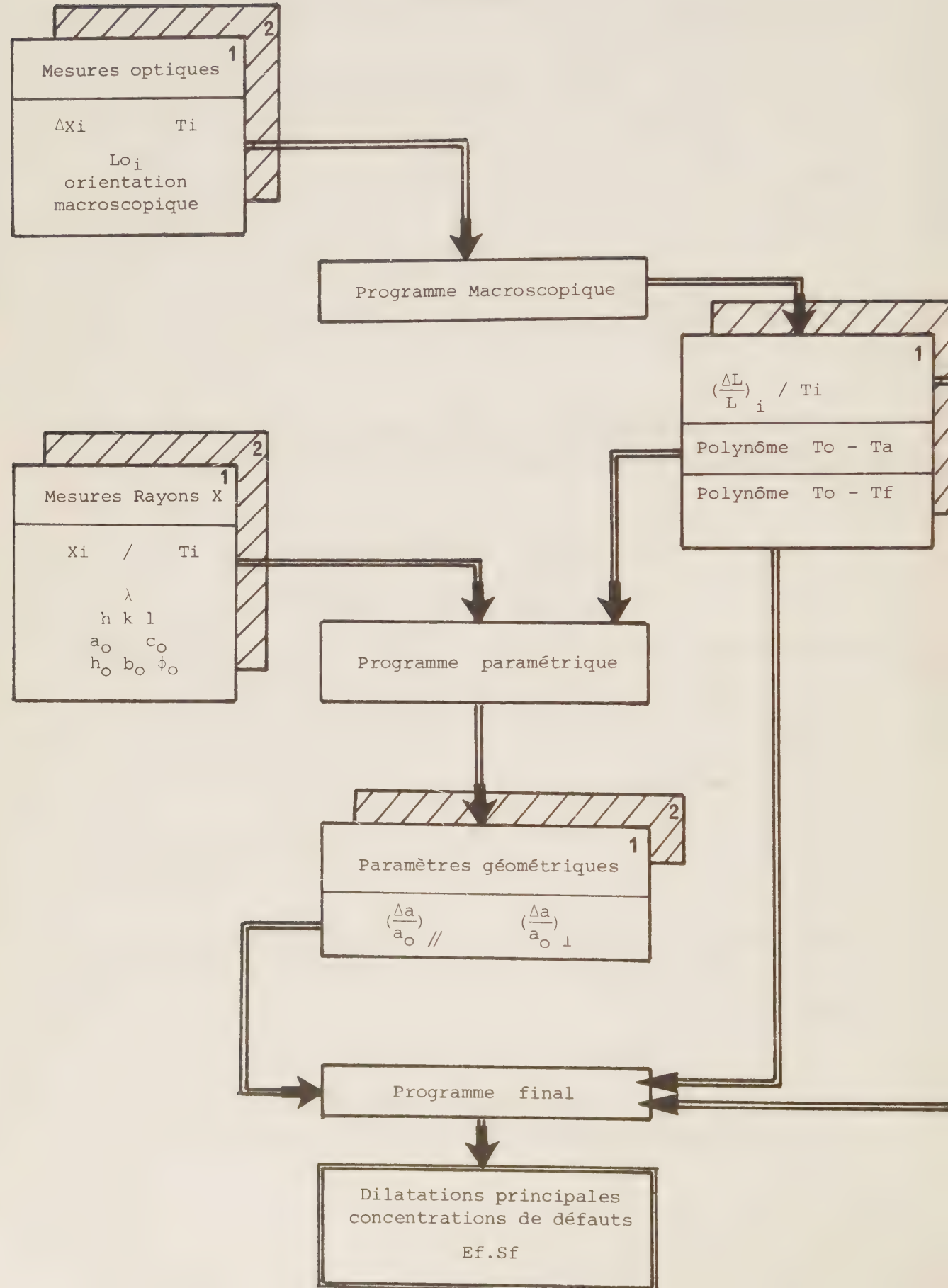
2.4.3.3 - Les résultats du programme final.

Les résultats successifs sont les suivants :

- un tableau des dilatations principales paramétriques et macroscopiques issu des points expérimentaux aux températures de mesure.
- un tableau des coefficients de dilatation en fonction de T pour les deux directions principales
- un tableau des concentrations $\delta_{\perp}$ et $\delta_{//}$ en fonction de T
- un tableau des Log $\delta_{\perp}$ et Log $\delta_{//}$ en fonction de 1/T
- un tableau des concentrations C(T) suivies d'un terme d'anisotropie $\frac{\delta_{\perp}}{\delta_{//}}$ en fonction de T
- un tableau de Log C(T) en fonction de 1/T
- un tableau donnant, en fonction de E_f , les valeurs de ρ^2 , A, $(A-A_0)$ $(E-E_0)$ correspondantes.

Afin de résumer l'ensemble des calculs effectués par ces trois programmes principaux, un organigramme de l'ensemble du traitement des différentes informations est donné ci-dessous (Tableau 6).

TABLEAU 6



Dans le Chapitre suivant, nous appliquerons l'ensemble de cette méthode à l'étude du cadmium.

-oOo-

CHAPITRE 3

Application à l'étude du cadmium

3.1 - PURETE DU METAL UTILISE.

Le cadmium utilisé pour l'élaboration des barreaux et des plaquettes de mesure est du cadmium 99,999% Johnson Matthey dont l'analyse spectrographique est la suivante :

Fe	8 ppm
Ca	} < 1 ppm
Cu	
Mg	
Ag	

3.2 - LES CAMPAGNES DE MESURES.

Sept campagnes de mesures ou cycles de température sont nécessaires. Quatre d'entre elles désignées par (Cd 1, 2, 3, 4) portent sur l'étude d'un barreau noté B_1 , ayant un axe de croissance à $90^\circ \pm 1^\circ$ de l'axe $\vec{c}$, et d'une plaquette notée P_1 taillée parallèlement au plan $12\bar{3}0$. La radiation utilisée est dans ce cas la raie $K\alpha_1$ du Fer ($\lambda = 1,93597 \text{ \AA}$).

Les trois autres campagnes désignées par (Cd 5, 6, 7) permettent l'étude d'un barreau noté B_2 orienté parallèlement à l'axe $\vec{c}$ et qui présente des fluctuations d'orientation de l'ordre du degré, et d'une plaquette appelée P_2 taillée parallèlement à un plan $11\bar{2}6$ qui présente une réflexion compatible avec le dispositif expérimental pour la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$)

On peut rappeler en effet que le cône de sortie de la partie rayons X du dispositif impose une valeur maximum de 30° à l'angle formé par le faisceau incident et le faisceau réfléchi de rayons X dans tout

le domaine de température, ce qui limite par la même occasion le nombre des réflexions utilisables.

Les différentes orientations des monocristaux ont été déterminées par la méthode de Laue.

De plus, comme il a été dit au paragraphe 2.4.2, la concentration de lacunes, dans le domaine basse température de T_0 à T_a , soit de 20 °C à 150 °C étant négligeable, les courbes de dilatations macroscopiques et paramétriques doivent se superposer à la précision expérimentale près. Un contrôle de l'orientation des barreaux B_1 et B_2 peut alors être tenté en comparant les valeurs des paramètres géométriques (h, b, ϕ) du dilatomètre à rayons X, obtenues par le calcul d'ajustement décrit au paragraphe 2.4.2.2 pour des orientations variables de chaque barreau, et les valeurs obtenues par mesure directe. Cette étude montre ainsi que les orientations déterminées pour les clichés de rayons X, soit un axe de croissance, pour le barreau B_1 , à 90° de l'axe $\vec{c}$ et pour le barreau B_2 parallèle à $\vec{c}$, sont celles qui donnent les valeurs de (h, b, ϕ) les plus proches des mesures directes.

Chaque campagne de mesures comporte une quarantaine de points dont une trentaine correspondent à des observations à température croissante de 10 en 10° depuis $T_0 = 21$ °C jusqu'au voisinage de la température de fusion ($T_f = 594,183$ K (CHAUDRON, 1972)). On parlera de *courbes de montée*. Les autres points sont obtenus à température décroissante et font partie de la *courbe de descente*.

3.3 - CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.

3.3.1 - Les mesures macroscopiques.

Le premier problème qui se pose dans l'utilisation des mesures macroscopiques brutes est celui du choix d'un degré optimum pour l'ajustement polynomial. Ce choix se heurte à deux impératifs con-

tradictaires : passer au plus près des points expérimentaux, ce qui fait choisir un polynôme de degré élevé, mais par contre éviter les oscillations entre les points, ce qui favorise un polynôme de degré faible. La dilatation d'une même phase étant un phénomène continu et régulier, puisque due principalement aux effets anharmoniques de l'agitation thermique, doit pouvoir se décrire par un polynôme de bas degré.

Les essais d'ajustement entrepris font choisir un polynôme de degré 4. En effet, ce polynôme est celui de plus bas degré qui décrit le phénomène de façon satisfaisante avec une dispersion correcte des points expérimentaux puisque la variance correspondante ne s'améliore plus de façon notable pour un polynôme de degré supérieur à 4.

L'observation des tableaux de valeurs des dilatations macroscopiques calculées à l'aide du lissage polynomial à une même température pour les différentes campagnes, met en évidence l'existence d'un phénomène qui sera appelé *basse température*. Ainsi le Tableau 7 montre la présence d'un écart variable avec la température et important au-dessus de 200 °C (de l'ordre de $3,7.10^{-4}$) entre les valeurs des dilatations macroscopiques relatives obtenues au cours des campagnes Cd 1 et Cd 4 malgré un recuit préalable de l'échantillon à 250 °C pendant une semaine. Tout se passe comme si le barreau B₁ conservait une dilatation résiduelle après la campagne Cd 1. Ce phénomène *basse température* n'est plus visible à partir des campagnes Cd 3 et Cd 4 (Tableau 8). De plus, il ne semble pas se manifester dans l'étude du barreau B₂, comme le montre le Tableau 7.

TABLEAU 7

Comparaison des dilatations $\frac{\Delta L}{L_0}$ obtenues au cours de la première et de la dernière "montée" sur les barreaux B₁ et B₂.

BARREAU B₁ - Campagnes Cd 1, 2, 3, 4

T °C	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp}$ (Cd 1) x 10 ⁵	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp}$ (Cd 4) x 10 ⁵	Ecart (Cd 1 - Cd 4) x 10 ⁵
20	- 2,1	- 1,9	- 0,2
40	41,5	37,3	4,2
60	87,1	78,3	8,8
80	134,4	121,0	13,4
100	183,5	165,8	17,7
120	234,6	212,7	21,9
140	287,7	262,2	25,5
160	343,1	314,3	28,8
180	400,9	369,4	31,5
200	461,5	427,8	33,7
220	525,3	489,8	35,5
240	592,4	555,8	36,6
260	663,5	626,2	37,3
280	739,0	701,3	37,7
300	819,3	781,6	37,7
320	905,1	867,5	37,6

BARREAU B₂ - Campagnes Cd 5, 6, 7

T °C	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//}$ (Cd 5) x 10 ⁵	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//}$ Cd 7 x 10 ⁵	Ecart (Cd 5 - Cd 7) x 10 ⁵
20	- 5,4	- 5,4	0
40	102,6	102,4	0,2
60	208,6	208,3	0,3
80	312,9	312,6	0,3
100	415,6	415,4	0,2
120	516,9	516,7	0,2
140	616,4	616,5	- 0,1
160	714,0	714,2	- 0,2
180	809,1	809,6	- 0,5
200	901,1	901,7	- 0,6
220	989,2	990,0	- 0,8
240	1072,4	1073,3	- 0,9
260	1149,6	1150,5	- 0,9
280	1219,6	1220,2	- 0,6
300	1280,8	1280,9	- 0,1
320	1331,8	1331,0	0,8

TABLEAU 8

Comparaison des dilatations $\frac{\Delta L}{L_0}$ obtenues au cours des "montées"
Cd 3 et Cd 4.

T °C	$(\frac{\Delta L}{L_0})_{x \cdot 10^5}$ (Cd 3)	$(\frac{\Delta L}{L_0})_{x \cdot 10^5}$ (Cd 4)	Ecart (Cd 3 - Cd 4) $\times 10^5$
20	- 2,0	- 1,9	- 0,1
40	38,1	37,3	0,8
60	79,3	78,3	1,0
80	122,0	121,0	1,0
100	166,7	165,8	0,9
120	213,5	212,7	0,8
140	262,9	262,2	0,7
160	315,0	314,3	0,7
180	370,2	369,4	0,8
200	428,8	427,8	1,0
220	491,0	489,8	1,2
240	557,0	555,8	1,2
260	627,0	626,2	0,8
280	701,4	701,3	0,1
300	780,2	781,6	- 1,4
320	866,7	867,5	- 0,8

Cet effet de stabilisation du barreau B₁, à la suite d'un certain nombre de cycles thermiques comprenant un chauffage jusqu'au voisinage du point de fusion suivi d'un refroidissement lent, a conduit à choisir les résultats obtenus au cours des dernières campagnes, soit Cd 3 et Cd 4. Puisque cet effet ne se manifeste pas au cours de l'étude du barreau B₂, les différents résultats obtenus pour les campagnes Cd 5, Cd 6 et Cd 7 peuvent être utilisés.

3.3.2 - Les mesures paramétriques.

Il est bien sûr intéressant de déterminer si l'effet important de stabilisation observé au cours des premiers cycles de chauffage sur les mesures macroscopiques se manifeste également sur les mesures de paramètre. Le Tableau 9, qui donne les valeurs des dimensions géométriques ajustées du dilatomètre à rayons X pour différentes montées, montre qu'il n'en est rien.

Avant d'analyser les résultats fournis par ce tableau, il faut préciser les deux principaux facteurs qui interviennent dans l'ajustement. Il s'agit de la température d'ajustement T_a qui sert à déterminer un domaine de température ($T_0 - T_a$) où la concentration de défauts est négligeable et, par conséquent, où les courbes de dilatations macroscopiques et paramétriques doivent être confondues et d'autre part du nombre de paramètres géométriques du dilatomètre à rayons X à ajuster.

Les données existantes sur les défauts ponctuels dans le cadmium avaient incité à prendre T_a voisin de 150 °C. Des essais d'ajustement à une température limite $T_a = 120$ °C font apparaître un décrochement brutal constant entre les courbes macroscopiques et paramétriques entre 120 °C et 160 °C. D'autres essais à une température $T_a = 200$ °C montrent l'impossibilité d'ajuster les deux courbes dans la totalité de ce domaine. Un écart significatif se manifeste dès 160 °C et subit des oscillations jusqu'au voisinage de 200 °C.

TABEAU 9

Valeurs ajustées des paramètres ϕ, b, h

Paramètres		ϕ (rad)	b (mm)	h (mm)
Valeurs mesurées		0,349	111,2	672,8
Grandeurs ajustées	Nombre de paramètres ajustés			
$\frac{\Delta L}{L_0} \text{ Cd 1 et } \frac{\Delta a}{a_0} \text{ Cd 1}$	3	0,163	-9,6	625
$\frac{\Delta L}{L_0} \text{ Cd 4 et } \frac{\Delta a}{a_0} \text{ Cd 1}$	2	0,349	111,2	670,9
	3	0,319	91,1	672,1
$\frac{\Delta L}{L_0} \text{ Cd 4 et } \frac{\Delta a}{a_0} \text{ Cd 4}$	2	0,347	111,2	672,7

Le choix de la température T_a s'est donc porté sur la valeur 160 °C. Précisons qu'une variation de T_a de ± 5 °C ne modifie pas notablement l'ensemble des résultats et que la valeur indiquée se trouve confirmée par l'étude faite au Chapitre 5.

Le calcul des paramètres h, b, ϕ définis au paragraphe 2.3.3.1 et sur la figure 13 se fait donc par identification des valeurs des dilatations macroscopiques et paramétriques dans le domaine de température $(T_0 - T_a)$ par une méthode de moindres carrés. Dans ce domaine les dérivées $\frac{\partial F}{\partial b}$ et $\frac{\partial F}{\partial \phi}$ de la fonction F définie au paragraphe 2.4.2.2 :

$$F_{(T)} = \pi - 2\theta_{(T)} = \frac{\pi}{2} - \phi + \text{Arctg} \frac{X(T) - b}{h}$$

sont sensiblement proportionnelles. Un calcul sur les trois paramètres conduit à un système linéaire dont le déterminant est voisin de zéro ; ce qui réduit la précision et peut conduire parfois à une divergence des corrections successives apportées aux paramètres et aboutir à une solution erronée.

Par contre, la proportionnalité de $\frac{\partial F}{\partial b}$ et $\frac{\partial F}{\partial \phi}$ fait qu'une erreur sur l'un des deux paramètres b ou ϕ est compensée par une correction sur l'autre. Finalement un ajustement sur les deux paramètres h et ϕ assure une superposition satisfaisante des courbes de dilatations relatives avec une précision inférieure à 10^{-5} .

Les grandeurs Δh et Δb définies au paragraphe 2.3.3.1 ont été calculées dans le cas le plus défavorable. Les corrections correspondantes apportées à $\frac{\Delta a}{a_0}$ restent cependant négligeables, de l'ordre de 10^{-6} .

L'ajustement sur h et ϕ compense en effet l'influence de ces composantes variables et il n'en sera pas tenu compte pour la suite du calcul.

Les résultats du Tableau 9 obtenus en respectant les deux critères ci-dessus mettent clairement en évidence l'impossibilité de faire se superposer dans le domaine basse température les courbes de dilatations macroscopiques de la *montée* Cd 1 et les courbes de dilatations paramétriques obtenues, soit au cours de cette même "montée", soit au cours des campagnes Cd 2, 3 et 4. En effet, le calcul des paramètres ϕ , b et h conduit, dans ce cas, à des solutions triviales, en particulier à des valeurs négatives pour ces grandeurs essentiellement positives.

Par contre les valeurs trouvées en identifiant les mesures de dilatations macroscopiques de la campagne Cd 4 et les mesures de dilatations paramétriques soit de la campagne Cd 1, soit de la campagne Cd 4 sont tout-à-fait comparables et conduisent à des résultats équivalents.

Alors que les résultats des mesures macroscopiques obtenues au cours des deux premières campagnes Cd 1 et Cd 2 sont éliminés en raison du phénomène de stabilisation décrit plus haut, les résultats des mesures de paramètres pour les différentes campagnes sont utilisables. Ainsi le phénomène de stabilisation observé sur les mesures de longueur ne se retrouve absolument pas pour les mesures de paramètres et le phénomène est donc uniquement macroscopique.

3.4 - LES RESULTATS.

Les différents résultats obtenus en appliquant la méthode décrite au Chapitre 2 à l'étude du cadmium sont rassemblés dans les Tableaux 10, 11, 12, ainsi que sur les figures 18, 19, 20.

Le Tableau 10 représente les valeurs $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ en fonction de la température des différents "points" de la campagne Cd 7.

TABLEAU 10

Dilatations relatives principales (Cd 4 - Cd 7)
x 10⁵

T °C	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp}$	$\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{\perp}$	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//}$	$\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//}$
16,9	- 7,6	- 7,1	- 22,5	- 24,5
21,5	1,1	1,4	3,0	0,6
28,4	14,6	14,6	40,4	38,9
38,4	34,3	34,1	92,9	93,0
52,2	62,3	62,0	167,5	167,4
65,0	88,9	88,6	233,6	235,0
71,2	102,2	101,9	267,2	267,7
84,3	130,6	130,5	334,1	335,7
97,9	161,1	161,1	404,9	405,6
103,8	174,6	174,6	434,9	435,5
117,1	206,0	206,0	502,1	503,0
130,4	238,3	238,4	569,0	569,4
143,0	270,0	269,9	631,1	631,4
161,1	317,5	317,0	720,0	719,2
179,4	367,8	366,7	806,8	805,4
195,2	413,6	411,6	879,8	877,9
213,4	469,2	465,9	961,1	958,7
227,2	513,1	508,7	1020,2	1017,4
236,2	543,1	537,9	1057,5	1054,0
248,4	584,9	578,4	1105,3	1102,7
261,4	631,4	623,5	1155,3	1151,2
273,6	676,9	667,8	1199,9	1194,1
286,9	728,6	718,0	1243,6	1237,1
295,3	762,4	750,9	1267,0	1263,6
304,2	799,3	786,9	1293,2	1287,5
315,1	846,1	832,5	1319,4	1315,2

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$(\frac{\Delta L}{L_0})_1$ Cd 4	- 3,97088786.10 ⁻⁴	1,85353922.10 ⁻⁵	1,72926028.10 ⁻⁸	2,24320968.10 ⁻¹¹	6,05141318.10 ⁻¹⁴
$(\frac{\Delta L}{L_0}) //$ Cd 7	- 1,15771194.10 ⁻³	5,58839454.10 ⁻⁵	- 3,90541456.10 ⁻⁸	1,57297042.10 ⁻¹⁰	- 4,35822785.10 ⁻¹³
$(\frac{\Delta a}{a_0})_1$ Cd 4	- 3,78494650.10 ⁻⁴	1,76474433.10 ⁻⁵	2,98705965.10 ⁻⁸	- 4,04180763.10 ⁻¹¹	1,46203295.10 ⁻¹³
$(\frac{\Delta a}{a_0}) //$ Cd 7	- 1,19953313.10 ⁻³	5,70709716.10 ⁻⁵	- 4,68084667.10 ⁻⁸	1,66984014.10 ⁻¹⁰	- 4,26521928.10 ⁻¹³
$(\frac{\Delta L}{L_0})_{54}$ Cd 12	- 6,80789464.10 ⁻⁴	3,25493222.10 ⁻⁵	- 7,83333636.10 ⁻⁹	7,87343286.10 ⁻¹¹	- 1,07774073.10 ⁻¹³

TABLEAU 11 - Coefficients des polynômes d'ajustement. $\frac{\Delta L}{L} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4$ (T °C)

TABLEAU 12

Concentration de défauts.

T °C	$\delta_{\perp}$ x 10 ⁵	$\delta_{//}$ x 10 ⁵	$C = 2\delta_{\perp} + \delta_{//}$ x 10 ⁵
16,9	- 0,5	0,2	- 0,8
21,5	- 0,3	0,2	- 0,4
28,4	0,0	1,5	1,5
38,4	0,2	- 0,1	0,3
52,2	0,3	0,1	0,7
65,0	0,3	- 1,3	- 0,7
71,2	0,3	- 0,5	0,1
84,3	0,2	- 1,7	- 1,3
97,9	0,0	- 0,8	- 0,8
103,8	0,0	- 0,6	- 0,6
117,1	0,1	- 0,9	- 0,7
130,4	0,0	- 0,4	- 0,4
143,0	0,1	- 0,3	- 0,1
161,1	0,5	0,6	0,4
179,4	1,2	1,4	3,8
195,2	2,0	1,9	5,9
213,4	3,3	2,3	8,9
227,2	4,4	3,5	12,3
236,2	5,3	2,9	13,5
248,4	6,4	3,2	16,0
261,4	7,8	3,9	19,5
273,6	9,2	5,4	23,8
286,9	10,6	5,5	26,7
295,3	11,5	5,0	28,0
304,2	12,5	5,0	30,0
315,1	13,6	3,1	30,3

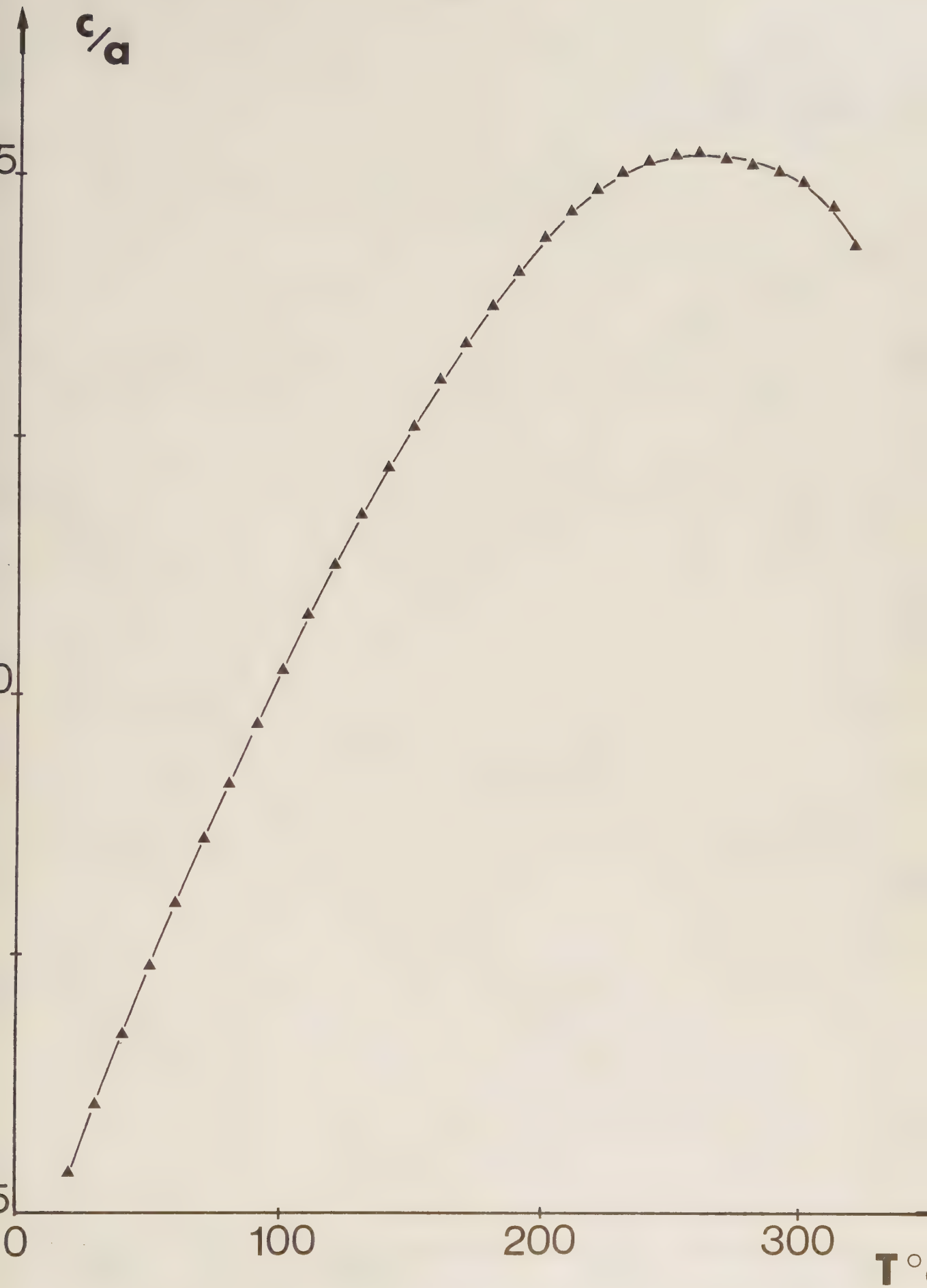


FIG. 16

Rapport $\frac{c}{a}$ en fonction de la température

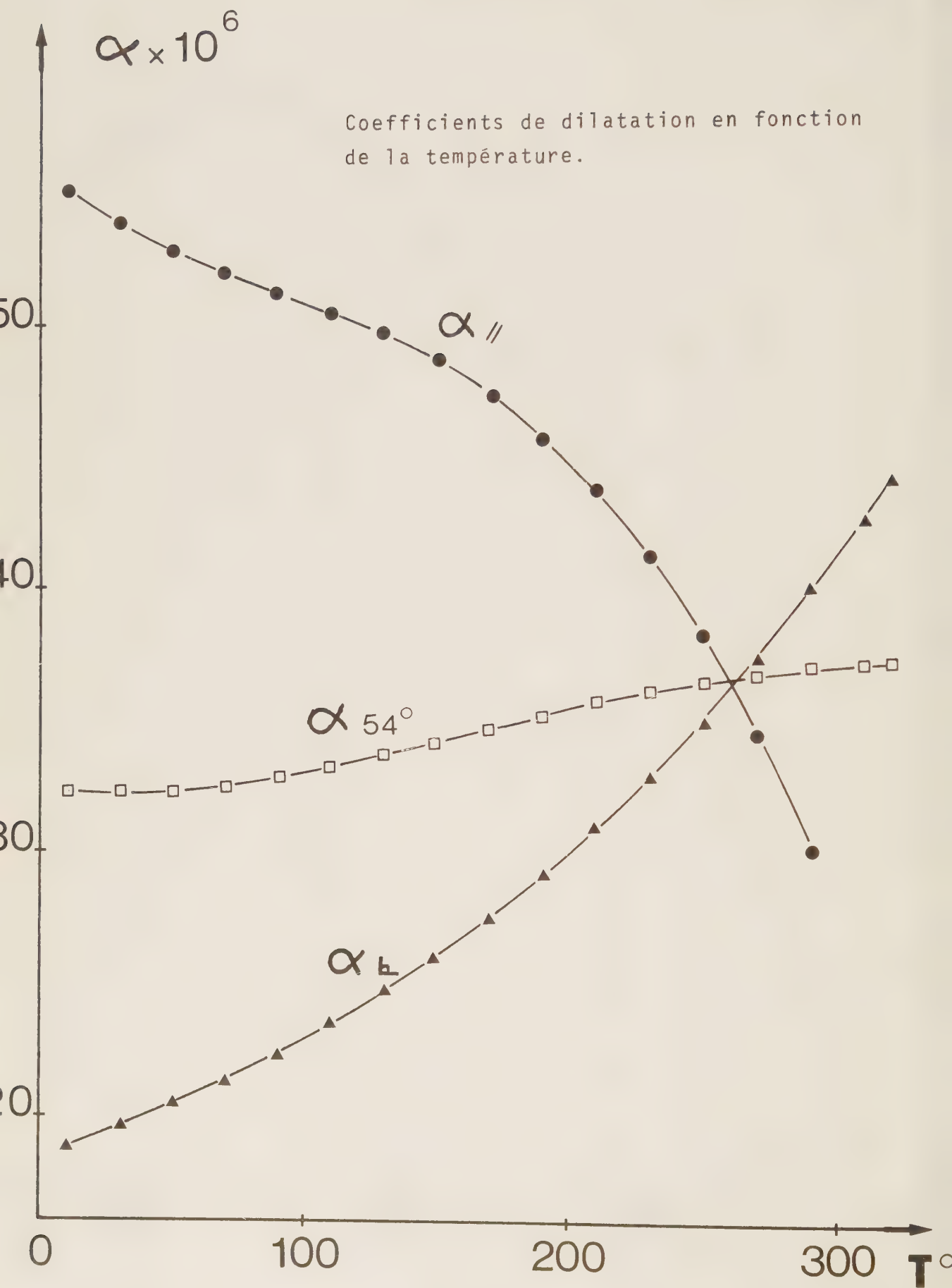


FIG. 17

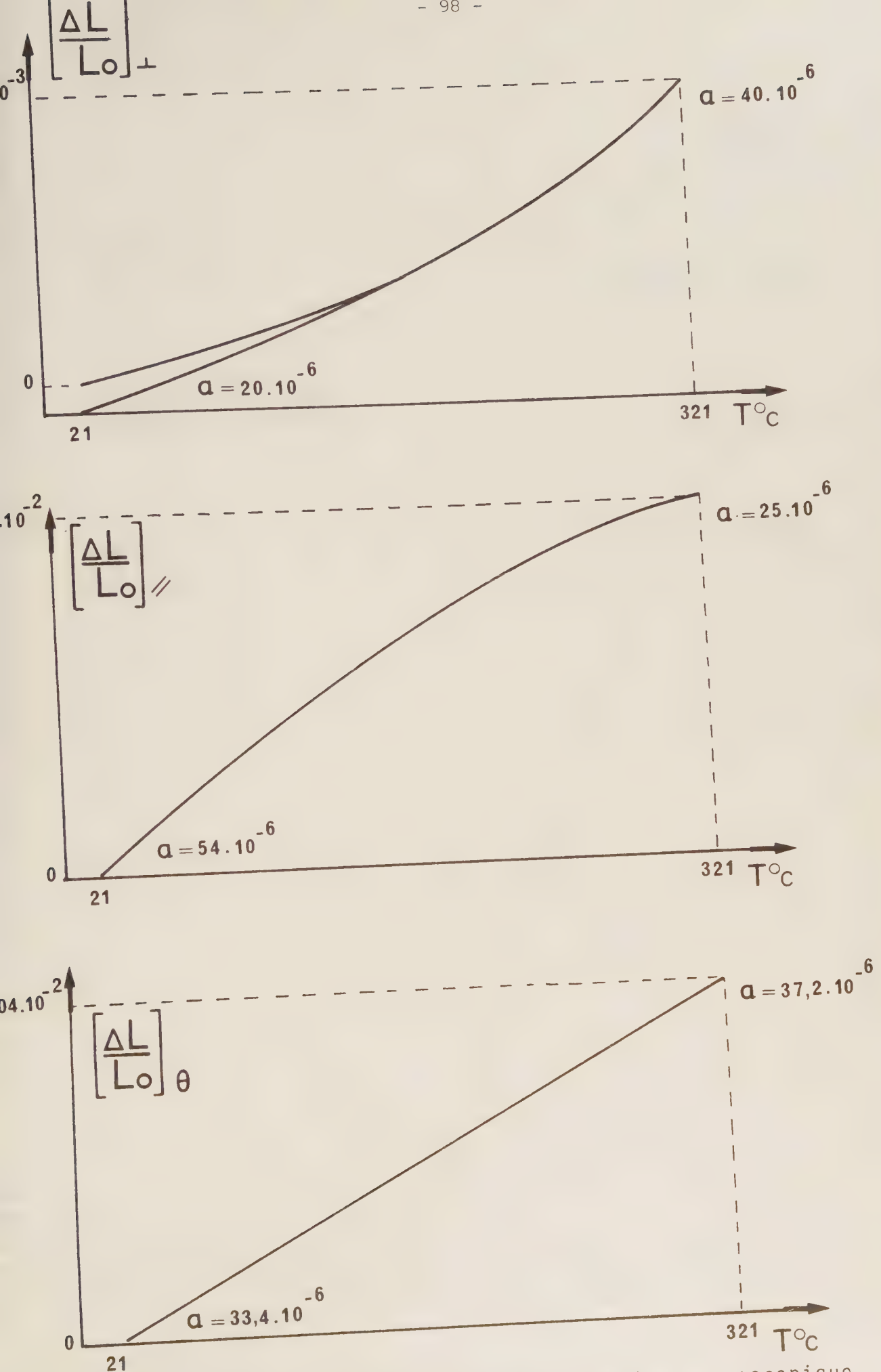


FIG. 18 - Allure générale des courbes de dilatation macroscopique obtenues à partir des mesures effectuées sur les bar-

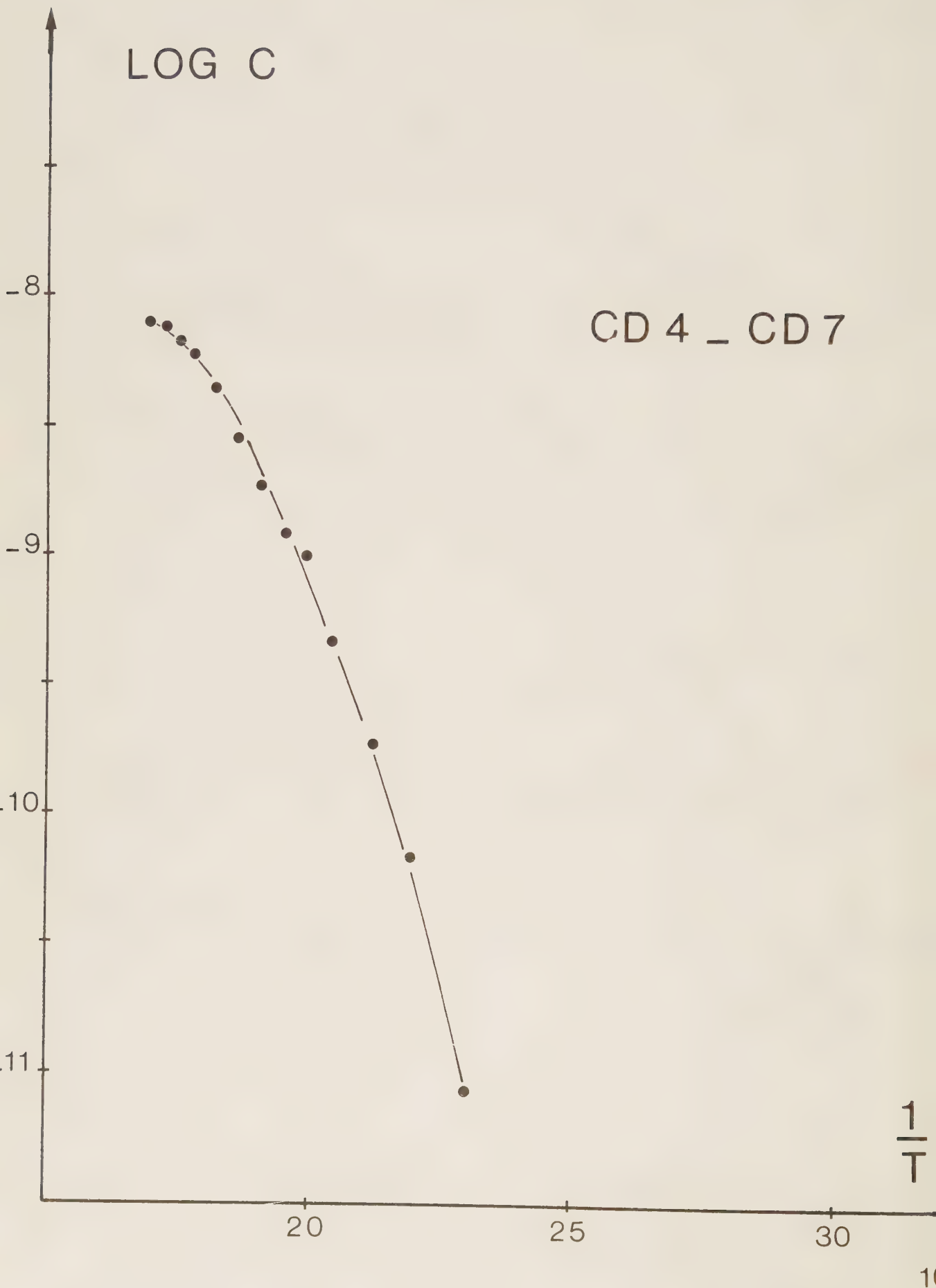


FIG. 19

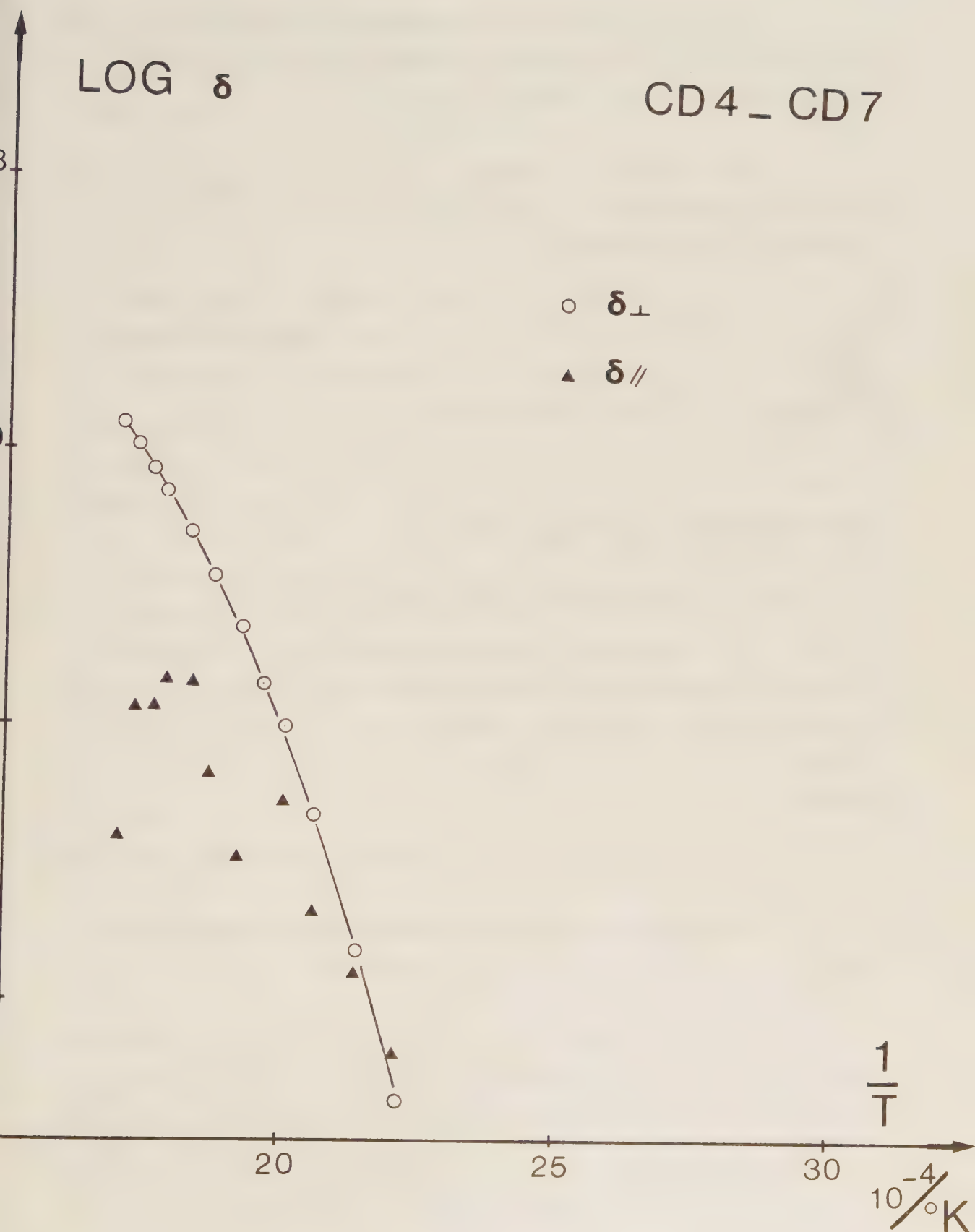


FIG. 20

Le Tableau 11 donne les coefficients des polynômes du 4° degré qui ajustent chacune de ces différentes valeurs en fonction de la température.

Dans le Tableau 12 figurent les différences $(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $\perp$ soit $\delta_{//}$ et $\delta_{\perp}$ ainsi que les concentrations de défauts, soit $C_1(T) = 2\delta_{\perp} +$ en fonction de la température.

L'allure des courbes macroscopiques $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ est donnée sur la figure 18 et les figures 19 et 20 représentent respectivement les logarithmes népériens de la concentration de défauts et des différences $\delta_{//}$ et $\delta_{\perp}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

3.5 - DISCUSSION DES RESULTATS.

3.5.1 - Stabilisation des échantillons.

Un premier point est à interpréter : il est relatif aux écarts observés à basse température entre les courbes de dilatations macroscopiques des différentes campagnes. En particulier une dilatation résiduelle de l'ordre de 60 μ pour le barreau B₁ long de 50cm a été mesurée après la campagne Cd 1.

Plusieurs interprétations peuvent être proposées et discutées.

Tout d'abord un phénomène de fluage peut-il provoquer cet effet ?

Le phénomène expérimental observé se produit essentiellement entre 20 °C et 150 °C. Un phénomène de fluage, par contre, s'amplifie généralement avec la température. De plus, une manipulation qui consiste à laisser l'échantillon au voisinage du point de fusion pendant plusieurs jours a été tentée. Aucune évolution notable de la longueur du barreau n'a été remarquée. Il ne semble pas que le fluage soit à l'origine de l'effet observé.

Un effet de pollution de l'échantillon par l'atmosphère du four (diffusion de l'hélium à l'intérieur du métal), par le graphite sur lequel repose le barreau et la plaquette, par les traces d'oxygène éventuelles, peut être également envisagé.

Cependant cet effet de pollution devrait aussi se manifester sur la dilatation paramétrique et provoquer un décalage identique sur les courbes $(\frac{\Delta a}{a_0})$ en fonction de la température au cours des différentes campagnes. Or, comme il a été dit au paragraphe 3.3.2, l'effet observé est purement macroscopique.

Enfin, le fait que le phénomène disparaisse après deux campagnes effectuées sur le barreau B₁ et surtout qu'il ne se manifeste pas au cours de l'étude du barreau B₂ pourtant réalisée dans les mêmes conditions expérimentales fait rejeter l'hypothèse d'un effet de pollution. Il reste alors la possibilité d'une stabilisation du réseau de dislocations formées au cours de l'élaboration des barreaux monocristallins. Il est vraisemblable qu'au cours de la germination de ces barreaux des contraintes thermiques importantes apparaissent, créant ainsi un excédent de dislocations dont la répartition et la densité ne pourront être stables qu'à la suite d'un recuit prolongé.

Il est à noter que la stabilisation du réseau de dislocations se produit assez difficilement. En effet, le phénomène est observé après un recuit de l'échantillon à 250 °C pendant cinq jours. Ce n'est qu'après les deux premières campagnes Cd 1 et Cd 2, comprenant chacune un chauffage de l'échantillon jusqu'au voisinage de la température de fusion et un refroidissement lent, que le barreau est apparu stabilisé.

Une remarque importante en découle : Comme il a été dit au paragraphe 2.2.2.2, la "montée" d'une dislocation-coin entraîne une variation de longueur de l'échantillon dans la direction du vecteur de Burgers correspondant.

Or le fait que le barreau B₂ ne présente pas d'effet de stabilisation laisse à penser que les familles de dislocations existant dans ce barreau ont, soit un vecteur de Burgers uniquement situé perpendiculairement à l'axe du barreau (c'est-à-dire dans le plan de base), soit, si ce n'est pas le cas, les dislocations ayant un vecteur de Burgers qui possèdent une composante suivant l'axe du barreau ne présentent pas de phénomènes de montée.

Or, les différents types de dislocations rencontrés dans les métaux hexagonaux sont décrits dans l'article de P.B. PRICE (1963). Les vecteurs de Burgers des différents types de dislocations parfaites sont les vecteurs $\vec{c}$, $\vec{a}$ et $\vec{c+a}$.

Certains auteurs, comme PRICE (1963) dans le cas du zinc et STOHR (1971) dans le cas du magnésium, interprètent, pour le mode de glissement pyramidal de 2^e espèce, une remontée de la limite élastique avec la température par un mécanisme basé sur la décomposition des dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{c+a}$ en dislocations de vecteurs de Burgers $\vec{c}$ et $\vec{a}$. Les dislocations $\vec{c}$ forment alors un obstacle aux dislocations $\vec{c+a}$ émises ultérieurement.

Il ne semble cependant pas que ces phénomènes de dissociation puissent empêcher totalement tout phénomène de montée des dislocations $\vec{c}$ et il paraît plus vraisemblable de supposer que la majorité des dislocations existant dans le barreau B₂ ont un vecteur de Burgers contenu dans le plan de base.

3.5.2 - Les concentrations de défauts.

L'analyse des Tableaux 10 et 12 et l'observation des courbes des figures 19 et 20 conduisent aux remarques suivantes :

a) La courbe $\text{Log}(C_1)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ ne peut en aucun cas être assimilée à une droite, ce qui interdit de conclure à l'existence d'un

type de défaut bien déterminé.

b) Les courbes de la figure 20 montrent que si une loi linéaire représente assez bien $\text{Log } \delta_{\perp}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, par contre dans la direction parallèle à l'axe $\vec{c}$ le nuage de points obtenu, situé à la limite de la précision expérimentale, ne permet même pas de conclure à l'existence de défauts.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de la remarque faite au paragraphe précédent concernant l'absence de stabilisation macroscopique de l'échantillon au cours de l'étude du barreau B_2 . Le fait que l'on ne puisse pas mettre en évidence la présence de défauts suivant la direction de l'axe $\vec{c}$ vient alors confirmer l'hypothèse suivant laquelle le barreau B_2 ne contient que très peu ou pas de dislocations ayant un vecteur de Burgers suivant l'axe $\vec{c}$ et présentant des phénomènes de montée.

Il ne faudrait cependant pas en conclure trop rapidement que le type préférentiel de dislocations dans le cadmium a le vecteur de Burgers situé dans le plan de base.

En effet, si cette conclusion est exacte, l'ensemble des défauts existant à l'équilibre doit être mis en évidence au cours de la seule étude du barreau B_1 et la courbe $\text{Log } C_1$ en fonction de $\frac{1}{T}$ doit être confondue avec la courbe $\text{Log } 2\delta_{\perp}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

L'observation des figures 19 et 20 montre qu'il n'en est rien !

3.5.3 - Les essais d'interprétation.

Quel peut être alors le rôle des bilacunes, des interstitiels et des impuretés sur ces différents résultats ?

3.5.3.1 - La présence de bilacunes, voire même de trilacunes, permet d'exprimer la concentration de défauts mesurée par l'expression :

$$\frac{\Delta N}{N} = C_1 + 2C_{21} + 3C_{31} + \dots$$

où la concentration de monolacunes :

$$C_1 = \exp \frac{S_{f1}}{k} \cdot \exp - \frac{H_{f1}}{kT}$$

et la concentration en bilacunes C_{2L}

$$C_{21} = \frac{Z}{2} \exp \frac{S_{f21}}{k} \cdot \exp \left(- \frac{H_{f21}}{kT} \right)$$

soit :

$$C_{21} \approx \frac{Z}{2} \exp 2 \frac{S_{f1}}{k} \cdot \exp \left[- \frac{2H_{f1} - H_L}{kT} \right]$$

où Z est la coordinance du métal (12 pour les hexagonaux compacts)

H_L l'enthalpie de liaison de la bilacune

H_{f1} l'enthalpie de formation de la monolacune

S_{f1} l'entropie de formation de la monolacune

$$H_{f21} = 2H_{f1} - H_L$$

et $S_{f21} \approx 2S_{f1}$ en supposant l'entropie de liaison négligeable.

Dans l'hypothèse de la présence de bilacunes associées à des monolacunes, la concentration de défauts mesurée peut alors s'écrire :

$$\frac{\Delta N}{N} = \exp \frac{S_{f1}}{k} \cdot \exp \left(- \frac{H_{f1}}{kT} \right) + 12 \exp \left(\frac{2S_{f1}}{k} \right) \cdot \exp \left(- \frac{2H_{f1} - H_L}{kT} \right)$$

$$\text{soit } \frac{\Delta N}{N} = C_1 + 12 \exp \left(\frac{H_L}{kT} \right) \cdot C_1^2$$

$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 48 \frac{\Delta N}{N} \exp \left(\frac{H_L}{kT} \right)}}{24 \exp \left(\frac{H_L}{kT} \right)}$$

De plus, dans l'hypothèse où les bilacunes sont uniquement basales :

$$\frac{\Delta N}{N} = C_1 + 6 \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right) C_1^2$$

et

$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 24 \frac{\Delta N}{N} \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}}{24 \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}$$

A partir des valeurs expérimentales mesurées $\frac{\Delta N}{N}$ les concentrations $C_1(T)$ peuvent alors être calculées pour différentes valeurs de H_L comprises entre 0,1 et 0,5 eV, domaine qui contient les valeurs couramment citées pour l'enthalpie de liaison de la bilacune $H_L \approx \frac{1}{3} H_{f1}$ [pour un métal cubique à faces centrées $H_L = 0,3$ eV pour $H_{f1} = 1$ eV (QUERE, p. 79)].

Pour chaque valeur de H_L , le calcul de l'énergie de formation E_{f1} et de l'entropie de formation S_{f1} est réalisé par la méthode décrite au paragraphe 2.4.3.2 ($C_1(T) = A \exp\left(-\frac{E_{f1}}{kT}\right)$ avec $A = \exp \frac{S_{f1}}{k}$).

Le Tableau 13 résume les résultats obtenus. Pour chaque valeur de H_L variant de 0 à 0,5 eV figurent les valeurs de H_{f1} , A , C_{1f} et ρ^2 , où C_{1f} représente la concentration de lacunes à la température de fusion et ρ^2 le coefficient de corrélation de l'ajustement des mesures expérimentales sur les valeurs de l'exponentielle, coefficient qui a une valeur d'autant plus voisine de l'unité que l'ajustement est meilleur. L'observation de ce tableau montre que l'ajustement est apparemment optimal pour H_L grand (supérieur à 0,50 eV), ce qui paraît assez peu en accord avec les valeurs données jusque là (SIMON, 1973). De plus cette forte valeur de H_L entraîne une valeur de C_{1f} de plus en plus faible et une valeur de A décroissante inférieure à 1, résultat qui n'a pas de sens et conduit à une solution triviale.

$$[1] \quad C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 48 \frac{\Delta N}{N} \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}}{24 \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}$$

H_L (eV)	H_{fl} (eV)	A	ρ^2	$C_{1f} \times 10^4$
0,00	0,33	0,219	0,9877	3,15
0,10	0,32	0,174	0,9869	3,08
0,20	0,32	0,154	0,9910	2,70
0,30	0,32	0,100	0,9960	1,75
0,40	0,36	0,105	0,9987	0,83
0,50	0,40	0,094	0,9993	0,34

[2] - Bilacunes dans le plan de base

$$C_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 24 \frac{\Delta N}{N} \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}}{12 \exp\left(\frac{H_L}{kT}\right)}$$

H_L (eV)	H_{fl} (eV)	A	ρ^2	$C_{1f} \times 10^4$
0,00	0,33	0,219	0,9877	3,15
0,10	0,33	0,217	0,9873	3,11
0,20	0,32	0,165	0,9909	2,89
0,30	0,32	0,120	0,9959	2,12
0,40	0,35	0,113	0,9986	1,11
0,50	0,40	0,130	0,9993	0,47

TABLEAU 13

Influence des bilacunes

3.5.3.2 - On sait que l'enthalpie de formation apparente des monolacunes peut se trouver également abaissée par rapport à sa valeur réelle s'il existe des interactions lacunes-impuretés.

En effet, la concentration de lacunes mesurée en présence d'impuretés s'exprime par l'expression :

$$C_{\text{exp}} = A \left[(1 - Zi) \exp\left(-\frac{H_{f1}}{kT}\right) + Zi \exp\left(-\frac{H_{f1} - H_{LI}}{kT}\right) \right]$$

dans laquelle :

$$A = \exp \frac{S_{f1}}{k}$$

Z = coordinance du métal

i = concentration en impuretés

H_{f1} = enthalpie de formation de la monolacune

H_{LI} = enthalpie de liaison moyenne lacune-impureté

soit :

$$C_{\text{exp}} = A \exp\left(-\frac{H_{f1}}{kT}\right) \left[1 - Zi + Zi \exp\left(\frac{H_{LI}}{kT}\right) \right]$$

Il est à noter que cette expression est surtout valable pour une concentration i suffisamment faible afin que les atomes d'impuretés soient considérés séparés les uns des autres dans la matrice.

La concentration théorique de lacunes C_0 dans l'échantillon peut alors s'exprimer en fonction de la concentration mesurée :

$$C_0 = A \exp\left(-\frac{H_{f1}}{kT}\right) = \frac{C_{\text{exp}}}{1 - Zi + Zi \exp\left(\frac{H_{LI}}{kT}\right)}$$

les concentrations C_0 sont calculées à partir des résultats C_{exp} en prenant des valeurs de H_{LI} allant de 0,1 à 0,5 eV pour des concentrations

en impuretés de 100 à 600 ppm ; cette dernière valeur paraît être un maximum pour i, compte-tenu de la pureté initiale 10 ppm et des précautions prises pour éviter toute pollution tant au cours de l'élaboration des échantillons qu'au cours de leur étude expérimentale.

Les différents résultats sont regroupés dans le Tableau 14 qui donne, en fonction de i et H_{LI} , les valeurs correspondantes définies au paragraphe précédent H_{fl} , A, ρ^2 , C_{lf} .

L'observation de ce tableau montre qu'une enthalpie de liaison inférieure ou égale à 0,2 eV ne modifie que faiblement les paramètres thermodynamiques de formation des lacunes. Or, cette valeur est déjà importante par rapport aux valeurs estimées, en particulier pour le cadmium $0 < |H_{LI}| < 0,1$ eV (SIMON, 1973). Pour des énergies de liaison plus fortes, l'influence sur l'énergie de formation et la concentration des lacunes devient considérable mais la croissance observée sur ρ^2 aux fortes énergies de liaison est liée à la proximité d'un optimum trivial

$$C_o \longrightarrow 0, \exp - \frac{E_{fl}}{kT} \longrightarrow 0$$

En conséquence, il ne paraît pas possible d'interpréter les résultats par la présence d'impuretés.

3.5.3.3 - Il reste alors à envisager la présence éventuelle d'interstitiels qui pourrait rendre compte de la faible valeur trouvée pour la concentration de défauts mesurée $\frac{\Delta N}{N}$ qui est reliée à la concentration de lacunes C_l par l'expression :

$$C_l = \frac{\Delta N}{N} + B \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{H_{fl}}{kT}\right)$$

où H_i est l'enthalpie de formation des interstitiels

$B = n \exp \frac{S_i}{k}$ le terme entropique correspondant

S_i = entropie de formation de l'interstitiel

TABLEAU 14 - Influence des impuretés.

$$C_o = \frac{C \exp}{1 - Z_i + Z_i \exp\left(\frac{H_{LI}}{kT}\right)}$$

i (p.p.m)	H _{LI} (eV)	H _{fl} (eV)	A	ρ ²	C _{lf} x 10 ⁴
100	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,22	0,9884	3,13
"	0,20	0,34	0,25	0,9951	2,97
"	0,30	0,44	1,32	0,9984	2,16
"	0,40	0,65	28,62	0,9993	0,7
"	0,50	0,80	95,9	0,9994	0,12
200	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,22	0,9890	3,11
"	0,20	0,35	0,29	0,9961	2,81
"	0,30	0,49	2,72	0,9988	1,65
"	0,40	0,68	29,3	0,9993	0,41
"	0,50	> 0,80	> 48,8	> 0,9994	0,06
300	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,21	0,9896	3,09
"	0,20	0,36	0,33	0,9967	2,66
"	0,30	0,52	3,98	0,9990	1,33
"	0,40	0,69	24,8	0,9993	0,29
"	0,50	-	-	-	-
400	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,21	0,9900	3,07
"	0,20	0,37	0,39	0,9970	2,53
"	0,30	0,54	4,96	0,9990	1,11
"	0,40	0,70	23,28	0,9993	0,22
"	0,50	-	-	-	-
500	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,21	0,9905	3,04
"	0,20	0,38	0,45	0,9973	2,41
"	0,30	0,55	5,20	0,9991	0,96
"	0,40	0,70	18,86	0,9993	0,18
"	0,50	-	-	-	-
600	0,00	0,33	0,22	0,9877	3,15
"	0,10	0,33	0,21	0,9908	3,02
"	0,20	0,39	0,52	0,9975	2,30
"	0,30	0,56	5,56	0,9991	0,84
"	0,40	0,71	19,39	0,9993	0,15

En faisant un décompte des différentes configurations d'auto-interstitiels en tenant compte des types d'interstitiels dissociés, on note que B peut être compris entre les deux valeurs suivantes :

$$5 \exp \left(\frac{S_i}{k} \right) \leq B \leq 18 \exp \left(\frac{S_i}{k} \right)$$

On trouve en effet au maximum 18 configurations d'interstitiels possibles par site atomique ; la valeur minimale étant obtenue lorsqu'il n'y a pas d'interstitiels dans des directions denses.

Si l'on admet alors que $\frac{S_i}{k}$ peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 :

$$5 \leq B \leq 50$$

Le Tableau 15 résume les résultats obtenus en calculant C_1 , H_{f1} , A, C_{1f} , ρ^2 pour des valeurs de H_i comprises entre 0,2 et 1,2 eV.

L'analyse de ce tableau permet de voir que pour $H_i \geq 0,80$ eV pour des valeurs de B pouvant atteindre 400 la correction apportée aux résultats expérimentaux est pratiquement négligeable.

Par contre la croissance de ρ^2 pour H_i petit vient du fait que $\frac{\Delta N}{N}$ devient négligeable par rapport au terme $B \exp - \frac{H_i}{kT}$ et que l'on calcule alors uniquement la concentration d'interstitiels correspondant à ce terme.

Le fait que les corrections apportées par la présence possible d'interstitiels ne soient sensibles que pour $H_i \leq 0,80$ eV alors que les valeurs estimées sont supérieures à quelques électrons-volt, mais aussi que le facteur de corrélation ρ^2 ne présente pas de maximum, fait une nouvelle fois rejeter l'hypothèse de la présence d'interstitiels pour interpréter complètement les résultats.

TABEAU 15 - Influence des interstitiels

$$C_l = \frac{\Delta N}{N} + B \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{H_{fl}}{kT}\right)$$

B	H _i (eV)	C _{lf} x 10 ⁴	H _{fl} (eV)	A	ρ ²
5	0,20	951	0,20	5,01	0,9999996
	0,40	21,2	0,39	4,8	0,9996944
	0,60	3,50	0,34	0,29	0,9898601
	0,80	3,16	0,33	0,22	0,9877513
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877018
	1,20	3,16	0,33	0,22	0,9877011
25	0,20	4746,9	0,20	25,0	1,000000
	0,40	93,2	0,40	25,92	0,9999755
	0,60	4,87	0,39	1,09	0,9944275
	0,80	3,19	0,33	0,22	0,9879434
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877061
	1,20	3,158	0,33	0,22	0,9877014
45	0,20	8541,8	0,20	45,01	1,000000
	0,40	165,2	0,40	45,92	0,9999924
	0,60	6,23	0,43	3,11	0,9963779
	0,80	3,22	0,33	0,22	0,9881231
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877094
	1,20	3,16	0,33	0,22	0,9877009
65	0,20	12336	0,20	65,01	1,000000
	0,40	237,2	0,40	65,92	0,9999965
	0,60	7,60	0,45	5,62	0,9974565
	0,80	3,24	0,33	0,22	0,9882906
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877134
	1,20	3,16	0,33	0,22	0,9877010
85	0,20	16131	0,20	85,0	1,000000
	0,40	309,2	0,40	85,92	0,9999978
	0,60	8,96	0,47	9,87	0,9981002
	0,80	3,27	0,33	0,22	0,9884467
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877166
	1,20	3,16	0,33	0,22	0,9877011
105	0,20	19927	0,20	105,0	0,9999998
	0,40	381	0,40	105,92	0,9999985
	0,60	10,33	0,48	13,84	0,9985109
	0,80	3,29	0,33	0,23	0,9885913
	1,00	3,16	0,33	0,22	0,9877208
	1,20	3,16	0,33	0,22	0,9877017

TABLEAU 15 - Influence des interstitiels (suite)

B	H_i (eV)	$C_{lf} \times 10^4$	H_{fl} (eV)	A	ρ^2
200	0,70	5,04	0,41	1,67	0,9944409
	0,75	3,86	0,36	0,48	0,9913239
	0,80	3,42	0,34	0,29	0,9893349
	0,85	3,25	0,33	0,22	0,9883558
	0,90	3,19	0,33	0,22	0,9879630
	0,95	3,17	0,33	0,22	0,9878008
250	0,70	5,51	0,43	2,73	0,9951537
	0,75	4,03	0,37	0,61	0,9919321
	0,80	3,48	0,35	0,36	0,9896551
	0,85	3,28	0,33	0,23	0,9884924
	0,90	3,20	0,33	0,22	0,9880238
	0,95	3,17	0,33	0,22	0,9878247
300	0,70	5,98	0,44	3,60	0,9957124
	0,75	4,21	0,38	0,77	0,9924596
	0,80	3,55	0,35	0,36	0,9899970
	0,85	3,30	0,34	0,28	0,9886392
	0,90	3,21	0,33	0,22	0,9880837
	0,95	3,18	0,33	0,22	0,9878488
350	0,70	6,45	0,46	5,79	0,9961774
	0,75	4,38	0,39	0,98	0,9929169
	0,80	3,61	0,35	0,37	0,9902833
	0,85	3,33	0,34	0,28	0,9887975
	0,90	3,22	0,33	0,22	0,9881418
	0,95	3,18	0,33	0,22	0,9878728
400	0,70	6,92	0,47	7,57	0,9965676
	0,75	4,55	0,40	1,24	0,9933146
	0,80	3,68	0,36	0,46	0,9905598
	0,85	3,35	0,34	0,28	0,9889457
	0,90	3,23	0,33	0,22	0,9881981
	0,95	3,18	0,33	0,22	0,9878962
500	0,70	7,86	0,49	12,78	0,9971706
	0,75	4,90	0,41	1,62	0,9939897
	0,80	3,81	0,36	0,47	0,9910649
	0,85	3,40	0,34	0,28	0,9892136
	0,90	3,25	0,33	0,22	0,9883068
	0,95	3,19	0,33	0,22	0,9879429

3.5.3.4 - Après avoir analysé quel peut être le rôle des bilacunes, des impuretés et des interstitiels sur les mesures, un ajustement des concentrations expérimentales mesurées, à une somme de deux exponentielles par une méthode de moindres carrés, a été entrepris pour essayer de généraliser les études précédentes et éventuellement montrer que les résultats peuvent s'interpréter par la superposition de deux ou plusieurs mécanismes simples.

Ces différents essais s'avérant négatifs imposent de revenir sur les hypothèses formulées dans le principe de la méthode dilatométrique appliquée aux métaux hexagonaux et tout particulièrement sur l'hypothèse fondamentale d'une distribution à l'équilibre des dislocations identique pour les deux barreaux B_1 et B_2 .

En effet le fait de ne pas mettre en évidence la présence de défauts au cours de l'étude du barreau B_2 comme le montre la courbe $\text{Log } \delta_{//}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (Fig. 20), ne devient gênant que dans la mesure où les observations réalisées sur le barreau B_1 ne permettent pas de détecter l'ensemble des défauts existant à l'équilibre puisque, bien que la courbe $\text{Log } \delta_{\perp}$ en $f(\frac{1}{T})$ soit sensiblement une droite, la courbe globale $\text{Log } \frac{\Delta N}{N}$ en $f(\frac{1}{T})$ s'infléchit assez fortement vers le bas à haute température.

Ceci nous permet d'affirmer que les mesures obtenues ne permettent pas de mettre en évidence la totalité des défauts présents à l'équilibre dans les échantillons en reliant les deux séries de mesures qui proviennent de deux monocristaux différents.

La remarque faite au paragraphe 3.5.1 vient, elle aussi, confirmer cette idée. En effet, l'absence de phénomène de stabilisation "basse température" décrit dans ce paragraphe au cours de l'étude du barreau B_2 avait amené à supposer que, dans ce cas, les familles de dislocations de vecteur de Burgers ayant une composante suivant l'axe $\vec{c}$ ou n'existaient pas, ou ne présentaient pas de phénomène de montée.

Cette remarque apparemment n'est pas grave en elle-même puisque le barreau B_1 peut très bien, de la même façon, ne pas contenir de dislocations $\vec{c}$. Cependant, dans ce cas, l'étude du barreau B_1 doit permettre de détecter l'ensemble des défauts présents. Or, comme il a été dit plus haut, il n'en est rien.

La conclusion de cette discussion est que la méthode dilatométrique qui a été qualifiée de "traditionnelle" appliquée à deux grands monocristaux différents d'un même matériau ne peut donner de renseignements certains sur la concentration de défauts à l'équilibre dans des métaux aussi anisotropes que le cadmium.

Il faut alors élaborer une modification qui permette de mettre en évidence l'effet des défauts par l'étude d'un seul monocristal.

Cette méthode est décrite au paragraphe suivant.

CHAPITRE 4

Modification de la méthode dilatométrique

4.1 - PRINCIPE.

L'aspect négatif des résultats du Chapitre précédent ne laissait qu'un choix très limité sur la suite à donner à cette étude : ou bien il fallait abandonner l'application de cette méthode dilatométrique sur grands monocristaux aux métaux anisotropes, ou bien il fallait trouver un moyen d'accéder à la concentration de défauts par des mesures réalisées sur un même échantillon.

Deux remarques ont orienté cette recherche :

- d'une part, comme il a été dit au paragraphe 2.1, la concentration de défauts dans le cas des métaux hexagonaux $C_1(T)$ peut s'écrire :

$$C_1(T) = 2 \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp - \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\perp \right] + \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel - \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\parallel \right] \quad (4.1)$$

- d'autre part un calcul géométrique simple permet d'exprimer, à une température T , une dilatation relative $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0}$ mesurée dans une direction faisant un angle θ_0 avec la direction de l'axe c à la température de référence T_0 (Fig. 21) en fonction des dilatations relatives $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp$ et $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel$ mesurées à la même température T :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0} = -1 + \sqrt{1 + \sin^2 \theta_0 \left[2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp^2 \right] + \cos^2 \theta_0 \left[2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel^2 \right]} \quad (4.2)$$

soit en effectuant un développement jusqu'au second ordre :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0} \approx \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp \sin^2 \theta_0 + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel \cos^2 \theta_0 + \frac{\sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0}{2} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\perp - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\parallel \right]^2$$

direction de l'axe $\vec{c}$

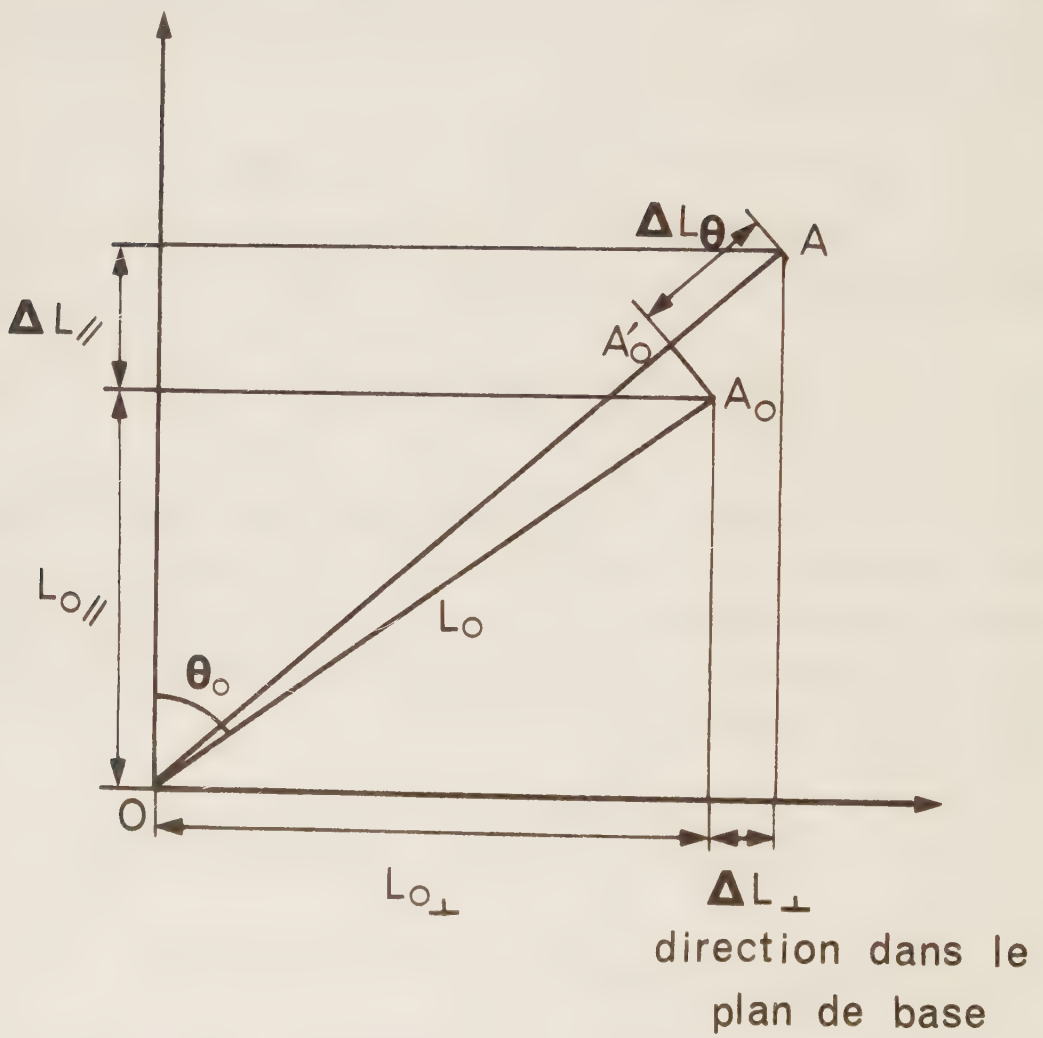


FIG. 21

soit encore :

$$\frac{2}{\sin^2 \theta_0} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0} \approx 2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} + 2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \cotg^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_0 \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right]^2 \quad (4.3)$$

Sur la figure 21, le vecteur $\overrightarrow{OA_0}$ de norme L_0 représente la position d'un échantillon monocristallin parallélépipédique dont le grand axe fait un angle θ_0 à la température de référence T_0 avec l'axe sénnaire. Ce vecteur est représenté dans un système d'axes comprenant la direction de l'axe $\vec{c}$ et une direction quelconque prise dans un plan perpendiculaire à $\vec{c}$.

A une température T , le vecteur représentant la position de l'échantillon est le vecteur $\overrightarrow{OA}$ de norme $(L_0 + \Delta L \theta_0)$. La longueur A_0A représente la dilatation absolue de l'échantillon à la température T , $\Delta L_{//}$ et $\Delta L_{\perp}$ étant respectivement les dilatations absolues mesurées sur ce même monocristal suivant l'axe $\vec{c}$ et perpendiculairement à cet axe.

L'examen des deux relations (4.1) et (4.3) montre alors que si l'on choisit θ_0 de telle sorte que :

$$\cotg^2 \theta_0 = \frac{1}{2}$$

soit :

$$\tg^2 \theta_0 = 2 ; \sin^2 \theta_0 = \frac{2}{3} ; \cos^2 \theta_0 = \frac{1}{3} \text{ et } \theta_0 = 54^\circ 44'$$

On peut écrire :

$$3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0} = 2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} + \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right]^2$$

Dans le cas du cadmium, le dernier terme de cette expression $\frac{1}{3} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right]^2$ reste toujours inférieur à quelques 10^{-6} . Si l'on

Considère les valeurs du Tableau 10 :

$$\frac{1}{3} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} - \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} \right]^2 \leq 8.10^{-6}$$

On peut donc connaître, en fonction de la température, le terme :

$$2 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\perp} + \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{//} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0} \text{ à } 10^{-5} \text{ près}$$

La connaissance des dilatations paramétriques correspondantes $\left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{//}$ et $\left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_{\perp}$ déterminées par la méthode "traditionnelle" peut permettre d'accéder à la concentration de défauts à la condition de pouvoir mesurer expérimentalement les dilatations relatives $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0}$ avec une précision de 10^{-5} .

Cette précision fait apparaître immédiatement une des principales difficultés d'application de cette méthode. En effet, il serait nécessaire de mesurer des dilatations relatives sur un échantillon dont l'axe de croissance serait orienté à $\theta_0 = 54^{\circ}44'$ de l'axe $\vec{c}$ et ce avec une précision de l'ordre de 10^{-3} compatible avec la précision de mesure de $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\theta_0}$.

Il est donc tout-à-fait impensable de pouvoir élaborer directement un monocristal de 50cm de long ayant cette orientation avec la précision souhaitée et il convient d'utiliser autant que possible une forme approchée de la relation (4.3).

En fait, une orientation voisine de θ_0 peut encore convenir. En effet, si $\theta = \theta_0 + \varepsilon$ (avec $\theta_0 = 54^{\circ}44'$) :

$$\cotg^2(\theta + \varepsilon) \approx \cotg^2\theta_0 - \varepsilon \frac{2\cotg\theta_0}{\sin^2\theta_0} \approx \frac{1}{2} - \frac{3\varepsilon\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{et } \cos^2(\theta+\epsilon) \approx \cos^2\theta_0 - 2 \epsilon \cos\theta_0 \sin\theta_0 \approx \frac{1}{3} - \frac{2\sqrt{2}}{3} \epsilon \quad (4.4)$$

De plus, la relation (4.3) peut être transformée comme suit :

$$\begin{aligned} 2\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\perp + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} &\approx \frac{2}{\sin^2\theta} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta - 2\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} \cotg^2\theta + 2\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//} \cotg^2\theta \\ &- 2\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//} \cotg^2\theta + \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} - \cos^2\theta \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\perp - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} \right]^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

En reportant les expressions (4.5) et (4.4) dans (4.1), la concentration de défauts peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} C_1(T) &= \frac{2}{\sin^2\theta} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta - \left[2\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_\perp + 2 \cotg^2\theta \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//} \right] \\ &+ \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} - \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//} \right] 3 \epsilon \sqrt{2} - \left(\frac{1}{3} - \frac{2\sqrt{2}}{3} \epsilon \right) \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\perp - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} \right]^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Si l'on calcule les deux derniers termes de cette expression en se plaçant dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire au voisinage du point de fusion du métal et en utilisant les valeurs mesurées dans la première partie et celles mesurées par FEDER et NOWICK (1972), on trouve que :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} - \left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//} < 2.10^{-4}$$

et que :

$$\left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\perp - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} \right] < 4.10^{-3}$$

Un écart ϵ de 2 degrés sur la valeur de l'angle θ par rapport à la valeur $\theta_0 = 54^\circ 44'$ permet alors, avec une précision de 10^{-5} , de calculer la concentration de défauts en connaissant seulement les grandeurs $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$, $\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_\perp$ et $\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right)_{//}$ en fonction de la température.

Il faut remarquer cependant que la connaissance des dilatations paramétriques $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ ne peut être obtenue sans les mesures effectuées sur les barreaux B_1 et B_2 d'axe respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe $\vec{c}$.

Ces mesures interviennent en effet dans le calcul des paramètres géométriques du dilatomètre à rayons X, qui permet de déterminer les dilatations paramétriques relatives avec la précision souhaitée (Cf. § 2.4.2).

En résumé, ayant obtenu précédemment les valeurs en fonction de la température des dilatations relatives paramétriques $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ (méthode du Chapitre 2), il s'agit alors d'élaborer un barreau monocristallin de 60cm de long (50cm entre les repères de visée) et dont l'axe de croissance fait un angle de $54^{\circ}44' \pm 2^{\circ}$ avec la direction de l'axe $\vec{c}$. Sur ce barreau seront réalisées les mesures $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ en fonction de la température, ce qui permettra d'accéder directement à la concentration de défauts et aux grandeurs s'y rattachant (entropie et énergie de formation) dans le cas de la mise en évidence d'un seul type de défauts, à la condition de pouvoir connaître l'orientation moyenne du barreau avec une précision compatible avec l'ensemble de la méthode, soit une incertitude absolue de 3'. Cette connaissance ne pourra être faite par une mesure directe mais par un ajustement sur l'ensemble des mesures.

4.2 - METHODE D'INVESTIGATION.

4.2.1 - Les mesures macroscopiques.

4.2.1.1 - Elaboration du monocristal. La partie essentielle de la méthode est la nécessité de faire croître un monocristal de 60cm de long dont l'axe fait un angle de $54^{\circ}44' \pm 2^{\circ}$ avec l'axe $\vec{c}$. La technique employée est celle décrite au § (2.3.1). A partir d'un germe orienté à $54^{\circ}44' \pm 1^{\circ}$ par une méthode de Laüe et découpé dans un monocristal obtenu par une méthode de Bridgmann verticale, la croissance

d'un grand monocristal (le barreau B_3) résulte du déplacement d'une zone fondue après fusion partielle du germe dans un montage horizontal. Un contrôle d'orientation par une méthode de Laue a été réalisé tout au long du barreau. Ce contrôle a mis en évidence des fluctuations d'orientation à la limite de la précision de la mesure par rayons X, soit de l'ordre du degré.

Les repères de visée optique espacés d'environ 50cm sont constitués par des fils de tungstène placés dans le volume de l'échantillon, comme il a été dit au paragraphe (2.3.1.3) à propos des deux premiers barreaux.

Après une attaque à l'acide nitrique dilué suivie d'un rinçage soigneux à l'eau distillée et d'un séchage efficace, le barreau est introduit avec beaucoup de précautions au coeur du rondin de graphite qui le supporte à l'intérieur du four. Cette opération est rendue très délicate par la mauvaise tenue mécanique des monocristaux de cadmium et en particulier la très grande facilité avec laquelle ils se déforment. Le cadmium présente en effet des phénomènes de glissement basal sous très faible contrainte alors que les glissements prismatiques et pyramidaux nécessitent des contraintes plus élevées (PRICE, 1963).

De plus, une légère poussée suivant l'axe des barreaux est nécessaire pour leur positionnement.

Ainsi, dans le cas du barreau B_3 , du fait de son orientation à 54° de l'axe $\vec{c}$, la manipulation est rendue délicate par la possibilité d'obtenir facilement du glissement basal par simple compression longitudinale, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres barreaux B_1 et B_2 .

4.2.1.2 - Les mesures de dilatation sont alors réalisées par la méthode décrite au § (2.3.3.2) : Les deux séries de mesures $\Delta x_g(T)$ et $\Delta x_d(T)$ obtenues correspondent aux visées des deux bords des fils repères. Là encore un ajustement à un polynôme du 4^e degré des mesures expérimentales brutes est utilisé pour calculer, à l'aide de la

valeur L_0 (21 °C) (longueur du barreau à la température T_0) les dilata-tions relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}(T)$ en fonction de la température d'une part et les coefficients du polynôme du 4^e degré rendant le mieux compte de ces dilatations relatives d'autre part.

4.2.2 - Calcul de l'angle θ .

Après s'être assuré par des clichés de Laue que , l'orientation moyenne du barreau B_3 , était bien comprise entre 52°30' et 57°, la connaissance de θ avec la précision indispensable à la méthode, soit avec une incertitude absolue de quelques minutes d'angle ne pouvait se faire par une mesure directe. Par contre cette valeur moyenne pourra être calculée pour chacun des points de mesures effectuées sur le barreau B_3 puisque les valeurs de dilatations relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ sont directement reliées aux dilatations $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ par l'expression (4.2) qui peut encore s'écrire :

$$\sin^2\theta = \frac{(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta} + 2] - (\frac{\Delta L}{L_0})_{//} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{//} + 2]}{(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp} + 2] - (\frac{\Delta L}{L_0})_{//} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{//} + 2]} \quad (4.7)$$

La valeur utilisable de $\sin^2\theta$ sera alors la moyenne arithmétique des valeurs obtenues pour les différents points de chaque campagne effectuée sur B_3 entre la température T_0 et la température T_a correspondant à la température d'apparition des défauts. Il serait bien sûr imprudent d'utiliser l'ensemble des points et en particulier ceux obtenus dans le domaine T_a-T_f où les défauts jouent un rôle important. Le calcul sur l'ensemble des points sera cependant tenté afin de contrôler l'hypothèse du Chapitre 3 selon laquelle il n'est pas possible de relier entre elles les mesures macroscopiques $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ mesurées sur deux barreaux différents. En effet, si cette hypothèse se confirme, la valeur de $\sin^2\theta$ doit être influencée dans le domaine T_a-T_f et d'autant plus que la concentration de défauts est grande.

En effet le calcul de $\sin^2\theta$ par l'expression (4.7) suppose connaître les dilatations relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ d'un même échantillon.

Or si ces grandeurs mesurées sur des échantillons différents ne sont que des valeurs apparentes et dépendent de l'échantillon dans le domaine de température où l'on peut détecter les défauts, les valeurs calculées de $\sin^2\theta$ dans ce domaine ne seront, elles aussi, que des valeurs apparentes.

En particulier, si l'on reprend le cas décrit au Chapitre 3 où la valeur mesurée $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ semble inférieure à la valeur réelle, on doit alors s'attendre, d'après la relation (4.7) à une diminution apparente de $\sin^2\theta$, donc de θ .

$$\text{En effet si } \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{// \text{ app}} = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} - \varepsilon$$

$$\Delta(\sin^2\theta) \approx 2\varepsilon \frac{\left\{ \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp} + 2 \right] - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\theta} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\theta} + 2 \right] \right\}}{\left\{ \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{\perp} + 2 \right] - \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{//} + 2 \right] \right\}^2} \quad (4.8)$$

$\Delta(\sin^2\theta)$ est donc négatif pour ε positif puisque dans tout le domaine de température $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta} > (\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$.

Par contre si dans l'ensemble des échantillons, les lacunes se créent et s'annihilent suivant les mêmes mécanismes, les dilatations relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ sont pratiquement les valeurs mesurées sur un même échantillon. Dans ce cas, la valeur de $\sin^2\theta$ reste constante de T_0 à T_f .

Une évolution de la valeur apparente de l'angle θ en fonction de la température permet de contrôler si les processus de création ou d'annihilation des défauts sont ou non identiques dans les différents échantillons, mais il semble assez difficile d'en tirer des renseignements directs sur les différentes familles de dislocations qui interviennent dans ces processus car une diminution de $\sin^2\theta$ peut être due aussi bien à une valeur apparente faible de $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ ou de $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ qu'à une valeur apparente forte de $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$.

4.2.3 - Calcul de la concentration de lacunes.

La connaissance de $\sin^2\theta$ permet alors de calculer directement à 10^{-5} près les concentrations de défauts, de la température de référence T_0 à la température de fusion T_f , par l'expression tirée de (4.6) :

$$C_1(T) \approx \frac{2}{\sin^2\theta} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\theta - \left[2 \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\perp + 2 \cotg^2\theta \left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\parallel \right] \quad (4.9)$$

En effet, outre la valeur de $\sin^2\theta$ l'expression (4.9) ne comporte que la dilatation $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\theta$ mesurée sur le barreau B_3 et les dilatations paramétriques $\left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\perp$ et $\left(\frac{\Delta a}{a_0} \right)_\parallel$ déterminées à partir des mesures effectuées sur les barreaux B_1 et B_2 mais qui sont des grandeurs ne dépendant pas de l'échantillon de mesure puisqu'elles sont insensibles à l'anisotropie de création ou d'annihilation des défauts.

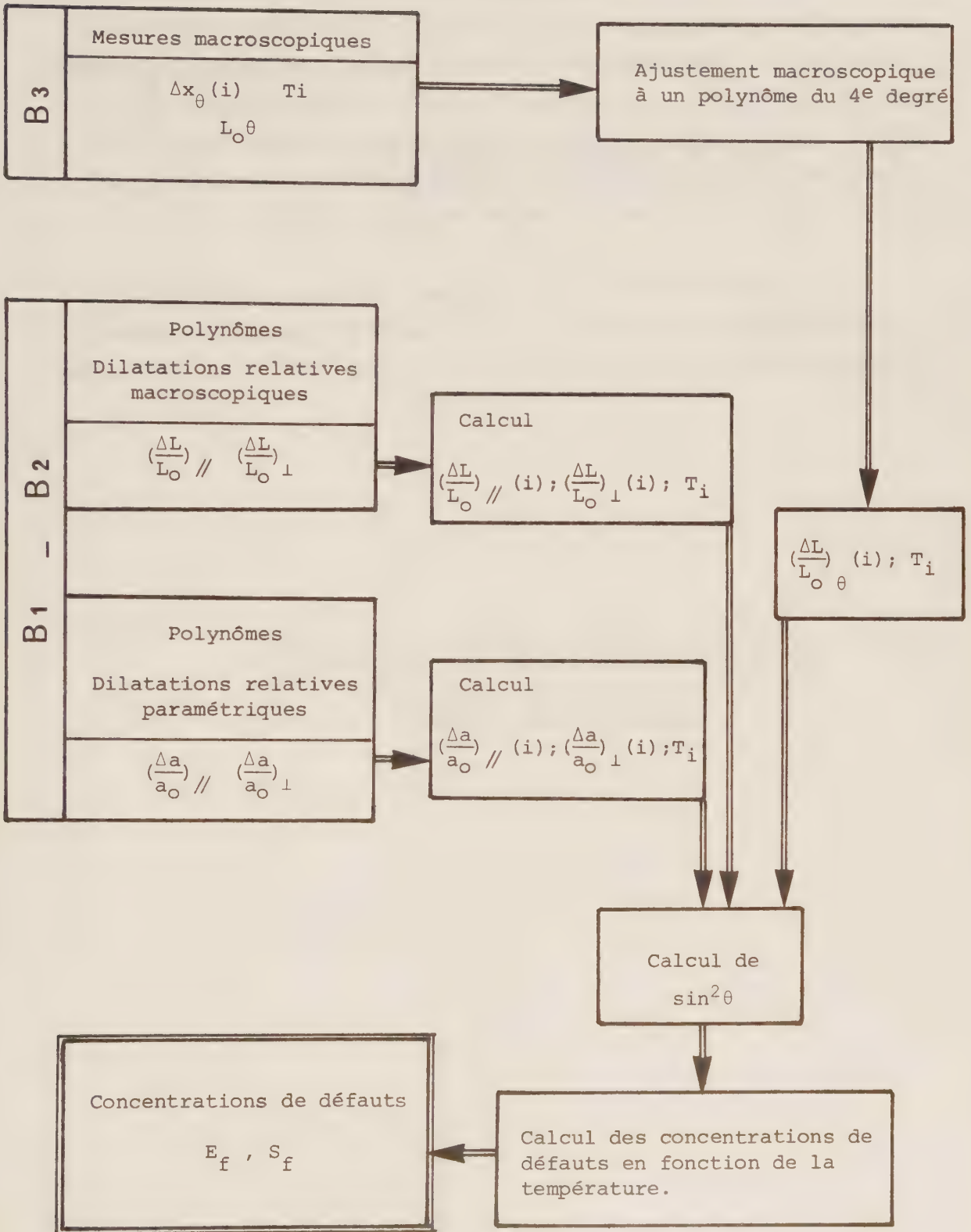
Un calcul des paramètres de formation (énergie et entropie du type de défauts détectés) peut alors être entrepris par la méthode des moindres carrés décrite au § (2.4.3.2).

4.3 - LE TRAITEMENT DES INFORMATIONS.

L'organigramme ci-dessous (Tableau 16) résume les différents stades de mesures et de calculs de la modification apportée à la méthode dilatométrique pour l'étude des défauts ponctuels dans les métaux hexagonaux.

Un ajustement des mesures macroscopiques brutes $\Delta x_\theta(i)$ en fonction de la température T_i , par un polynôme du 4^e degré permet tout d'abord le calcul, pour chaque valeur de T_i , des dilatations relatives $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_\theta(i)$.

TABLEAU 16



Par ailleurs la connaissance des polynômes décrivant en fonction de la température l'évolution des dilatations relatives macroscopiques et paramétriques obtenues à partir des mesures effectuées sur les barreaux B_1 et B_2 , permet le calcul des dilatations $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//} (i)$, $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp} (i)$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//} (i)$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp} (i)$. Ces différentes grandeurs sont alors regroupées pour le calcul de $\sin^2\theta$ représenté par l'expression (4.7) suivant plusieurs options qui seront décrites au § 5.1.

La connaissance de $\sin^2\theta$ permet alors le calcul des concentrations de défauts en fonction de la température par l'expression (4.9) et une détermination de E_f et S_f par la méthode décrite au paragraphe (2.4.3.2).

CHAPITRE 5

Application de la méthode modifiée
à l'étude du Cadmium

5.1 - CHOIX DES OPTIONS DE CALCUL.

Le tableau précédent fait apparaître deux possibilités de calcul de l'angle θ . En effet, le calcul de $\sin^2\theta$ qui fait intervenir les valeurs $(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta$ en $f(T)$ et les dilatations relatives principales, peut être fait en utilisant soit les courbes paramétriques $(\frac{\Delta a}{a_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta a}{a_0})_\perp$ de T_0 à T_a , soit les courbes macroscopiques $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_\perp$ théoriquement de T_0 à T_f . Il est à noter que l'utilisation des courbes macroscopiques ou paramétriques dans le domaine T_0 - T_a conduit aux mêmes valeurs de $\sin^2\theta$ à la précision expérimentale près, du fait de l'ajustement des valeurs paramétriques sur les valeurs macroscopiques.

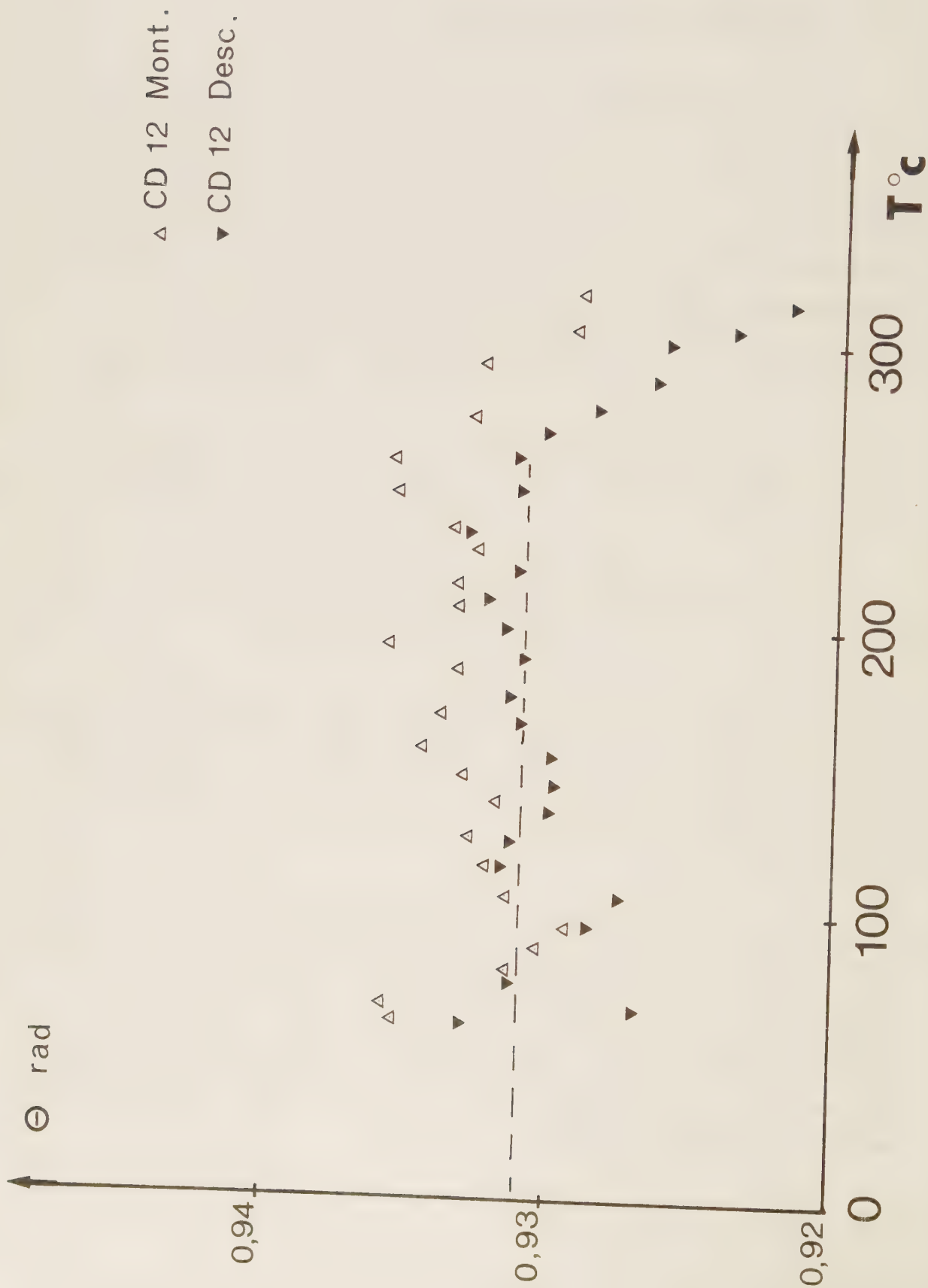
Les deux options ont été utilisées et ont mis en évidence un certain nombre de remarques. Tout d'abord la forme de l'expression donnant :

$$\sin^2\theta = \frac{(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta [(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta + 2] - (\frac{\Delta L}{L_0})_{//} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{//} + 2]}{(\frac{\Delta L}{L_0})_\perp [(\frac{\Delta L}{L_0})_\perp + 2] - (\frac{\Delta L}{L_0})_{//} [(\frac{\Delta L}{L_0})_{//} + 2]} \quad (5.1)$$

montre que dans un domaine de température proche de la température de référence T_0 où les valeurs $(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta$, $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_\perp$ sont voisines de zéro, la précision de calcul de l'angle θ est mauvaise ; les valeurs obtenues pour des températures inférieures à 50 °C seront exclues du calcul de la valeur moyenne de $\sin^2\theta$.

De plus, la courbe de la figure 22 représente les valeurs de l'angle θ en radians calculées pour les différents points macroscopiques $(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta$ de la dernière campagne effectuée sur le barreau B_3 (Cd 12) en fonction des dilatations principales $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_\perp$ des campagnes Cd 4 et Cd 7. L'observation de cette courbe met en évidence une décroissance très nette de la valeur apparente de θ pour des valeurs calculées à une température supérieure à 260 °C.

FIG. 22



Cette décroissance ne peut s'expliquer que par le fait qu'il n'est pas possible de relier du point de vue défauts ponctuels les différentes mesures $(\frac{\Delta L}{L_0})_{//}$ et $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\perp}$ déterminées séparément sur les deux barreaux B_1 et B_2 . Cette remarque vient confirmer les conclusions du Chapitre 3 et les résultats du calcul de $\Delta(\sin^2\theta)$ du § 4.2.2.

Par ailleurs l'expression 5.1 peut aussi s'écrire en fonction des dilatations relatives paramétriques :

$$\sin^2\theta = \frac{(\frac{\Delta a}{a_0})_{\theta} [(\frac{\Delta a}{a_0})_{\theta} + 2] - (\frac{\Delta a}{a_0})_{//} [(\frac{\Delta a}{a_0})_{//} + 2]}{(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp} [(\frac{\Delta a}{a_0})_{\perp} + 2] - (\frac{\Delta a}{a_0})_{//} [(\frac{\Delta a}{a_0})_{//} + 2]} \quad (5.2)$$

Or le fait de ne connaître que les dilatations relatives macroscopiques $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ et non $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\theta}$ limite l'utilisation de cette relation au domaine $T_0 - T_a$. En effet des essais d'utilisation sur tout le domaine de température de T_0 à T_f montre une augmentation de la valeur apparente de $\sin^2\theta$ pour une température supérieure à T_a , due au remplacement dans l'expression (5.2) de $(\frac{\Delta a}{a_0})_{\theta}$ par $(\frac{\Delta L}{L_0})_{\theta}$ qui lui est supérieur du fait de la présence des lacunes.

En résumé la valeur utilisée pour $\sin^2\theta$ sera la moyenne arithmétique des valeurs calculées soit dans le domaine 50 °C - 160 °C en utilisant les valeurs paramétriques, soit dans le domaine 50 °C - 260 °C en utilisant les valeurs macroscopiques. Ces deux options conduisent à des résultats équivalents avec une dispersion expérimentale comparable (l'écart quadratique moyen sur la valeur de l'angle θ exprimé en radians est pratiquement le même dans ces deux domaines, de l'ordre de 2.10^{-6}). Nous avons cependant utilisé de préférence l'ajustement sur les valeurs macroscopiques dans le domaine 50 °C - 260 °C plutôt que la première option car le calcul de $\sin^2\theta$ repose alors sur un nombre de points expérimentaux plus important, ce qui limite l'influence de points éventuellement entachés d'une erreur accidentelle..

5.2 - CHOIX DES CAMPAGNES SIGNIFICATIVES.

Cinq campagnes de mesures ont été entreprises sur le barreau B₃. Les deux premières désignées par Cd 8 et Cd 9 comportent une quarantaine de points dont une trentaine obtenue à température croissante de 10 en 10 °C de T_O à T_f (*courbe de montée*) , le restant représentant les points à température décroissante de T_f à T_O (*courbe de descente*). Les campagnes Cd 10, 11 et 12 ont fait l'objet d'une étude plus systématique des courbes de montée et de descente, ce qui conduit pour chacune de ces campagnes à l'établissement d'une soixantaine de points de mesures.

Deux phénomènes dont l'importance sera discutée au paragraphe suivant viennent limiter l'utilisation de l'ensemble des résultats obtenus.

Tout d'abord, si l'on considère uniquement les courbes de montée des différentes campagnes, le barreau B₃ présente un phénomène de stabilisation comparable à celui observé sur le barreau B₁ et décrit au § (3.3). Cette stabilisation de l'échantillon se manifeste sur les courbes représentant les dilatations relatives en fonction de la température par une pente différente, surtout entre la première montée Cd 8 et les montées suivantes. L'amplitude du phénomène est cependant beaucoup plus faible dans le cas de l'étude du barreau B₃ où les écarts entre les dilatations relatives correspondantes des montées Cd 8 et Cd 12 ne dépassent pas 6.10^{-5} (Tableau 17), que dans le cas du barreau B₁ où les écarts entre les valeurs correspondantes des montées Cd 1 et Cd 4 atteignent $3,8.10^{-4}$ (Tableau 7). Par ailleurs, alors que les dilatations relatives de la campagne Cd 4 restent inférieures aux valeurs de la campagne Cd 1, les dilatations relatives de Cd 12 sont supérieures à celles de Cd 8 entre 240 °C et T_f. De plus, l'analyse plus fine des courbes de montée et de "descente" à partir de la campagne Cd 10 a mis en évidence des écarts systématiques entre les valeurs Δx ou $(\frac{\Delta L}{L_O})$ mesurées à température croissante d'une part, et à température décroissante d'autre part. En effet, ces écarts qui sont rassemblés dans le Tableau 19, sont tels qu'après chaque campagne le

TABEAU 17

Comparaison des dilatations relatives macroscopiques obtenues au cours des "campagnes" Cd 8, Cd 9 et Cd 12 ("Montée")

T °C	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 8 x 10 ⁵	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 9 x 10 ⁵	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 12 x 10 ⁵	Ecart (Cd 8-Cd 12) x 10 ⁵
20	- 3,2	- 3,2	- 3,2	- 0,0
40	61,6	60,9	60,7	0,9
60	126,6	125,4	124,8	1,8
80	192,0	190,7	189,4	2,6
100	257,9	256,6	254,7	3,2
120	324,4	323,3	320,9	3,5
140	391,6	390,9	388,0	3,6
160	459,5	459,4	456,1	3,4
180	528,2	528,8	525,3	2,9
200	597,6	599,0	595,6	2,0
220	667,9	670,0	666,9	1,0
240	738,8	741,8	739,1	- 0,3
260	810,4	814,3	812,1	- 1,7
280	882,6	887,3	885,7	- 3,1
300	955,2	960,7	959,8	- 4,6
320	1028,0	1034,3	1034,0	- 6,0

barreau de 50cm se raccourcit de quelques dizaines de microns. Ce phénomène est assez important au cours de la première campagne (désignée par Cd 8) puisque dans ce cas Δx est voisin de 80μ ; par contre il tend à s'atténuer très fortement dès la campagne Cd 10 et tend vers une valeur limite de l'ordre de 10μ pour les deux dernières campagnes Cd 11 et 12 ; cette valeur correspond à une variation de 2.10^{-5} sur les valeurs des dilatations relatives $(\frac{\Delta L}{L_0})_\theta$, donc pratiquement à la limite de la précision imposée par la méthode. Ces deux phénomènes de stabilisation rendent difficile l'exploitation des résultats obtenus au cours des premières campagnes d'étude du barreau B₃. En conséquence, les résultats qui seront retenus sont uniquement ceux obtenus sur les dernières campagnes où l'échantillon paraît stabilisé.

5.3 - LES RESULTATS OBTENUS.

Les principaux résultats sont rassemblés dans les tableaux 17, 18, 19, 20, 21 et 22, ainsi que sur les figures 17, 22, 23 et 24.

Les tableaux 17 et 18 permettent de comparer les dilatations macroscopiques relatives obtenues sur le barreau B₃ au cours des différentes campagnes. En particulier le tableau 17 compare les valeurs obtenues au cours de la première campagne (Cd 8) et de la dernière campagne (Cd 12).

Le Tableau 19 permet de chiffrer les différences entre les valeurs des dilatations obtenues à température croissante d'une part et à température décroissante d'autre part. Les écarts sont exprimés en microns pour une longueur de barreau initiale L_0 à température T_0 voisine de $5.10^5 \mu$.

Le Tableau 20 donne les valeurs du coefficient de dilatation α_θ mesuré en fonction de la température dans la direction θ , θ étant l'angle défini au paragraphe 4.1. Ces valeurs sont reportées sur la courbe de la figure 17 (p. 97), ce qui permet de comparer les coeffi-

TABLEAU 18

Dilatations relatives macroscopiques obtenues au cours des dernières "campagnes" Cd 11 et Cd 12.

T °C	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 11 "Montée"	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 11 "Descente"	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 12 "Montée"	$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_\theta$ Cd 12 "Descente"
	x 10 ⁵	x 10 ⁵	x 10 ⁵	x 10 ⁵
20	- 3,2	- 3,2	- 3,2	- 4,2
40	60,9	60,9	60,7	60,3
60	125,6	125,1	124,8	124,9
80	190,8	189,8	189,4	189,9
100	256,8	255,1	254,7	255,4
120	323,4	321,3	320,9	321,6
140	390,9	388,5	388,0	388,7
160	459,2	456,8	456,1	456,8
180	528,3	526,2	525,3	526,0
200	598,3	596,6	595,6	596,3
220	669,2	668,1	666,9	667,6
240	740,8	740,5	739,1	740,1
260	813,3	813,7	812,1	813,4
280	886,4	887,3	885,7	887,5
300	960,3	961,2	959,8	962,2
320	1034,7	1035,1	1034,0	1037,3

TABLEAU 19

T °C	Ecart Cd 8 (μ)	T °C	Ecart Cd 9 (μ)
228,5	- 73,1	229,6	- 71,9
139,9	- 81,3	143,9	- 73,1
65,1	- 86,8	65,3	- 65,5
26,5	- 81,0	18,2	- 61,6

T °C	Ecart Cd 10 (μ)	Ecart Cd 11 (μ)	Ecart Cd 12 (μ)
20	- 11,0	- 4,5	- 15,7
40	- 17,7	- 4,8	- 15,3
60	- 23,2	- 6,9	- 14,9
80	- 28,0	- 9,8	- 13,3
100	- 32,4	- 12,7	- 12,4
120	- 36,5	- 15,1	- 12,0
140	- 40,4	- 16,4	- 11,9
160	- 43,9	- 16,6	- 11,9
180	- 46,8	- 15,4	- 12,0
200	- 48,6	- 13,1	- 11,9
220	- 48,8	- 9,8	- 11,4
240	- 46,5	- 6,1	- 10,5
260	- 41,1	- 2,7	- 9,0
280	- 31,2	- 0,2	- 6,7
300	- 15,9	0,2	- 3,5
320	6,33	0,0	0,8

Ecart entre les valeurs des dilatations absolues ΔL obtenues à température croissante et décroissante au cours des différentes campagnes.

TABLEAU 20

T °C	$\alpha_{\perp} \times 10^6$	$\alpha_{//} \times 10^6$	$\alpha_{\theta} \times 10^6$
10	18,9	55,2	32,4
20	19,2	54,5	32,3
30	19,6	53,9	32,3
40	20,0	53,3	32,2
50	20,4	52,9	32,3
60	20,9	52,4	32,3
70	21,3	52,0	32,4
80	21,8	51,6	32,5
90	22,3	51,2	32,7
100	22,9	50,8	32,8
110	23,4	50,4	33,0
120	24,0	50,0	33,2
130	24,6	49,6	33,4
140	25,3	49,1	33,7
150	26,0	48,6	33,9
160	26,7	48,0	34,2
170	27,4	47,3	34,4
180	28,2	46,6	34,7
190	29,1	45,7	34,9
200	30,0	44,8	35,2
210	30,9	43,7	35,4
220	31,8	42,5	35,7
230	32,8	41,2	35,9
240	33,9	39,8	36,2
250	35,0	38,2	36,4
260	36,1	36,4	36,6
270	37,3	34,5	36,7
280	38,5	32,3	36,8
290	39,8	30,0	37,0
300	41,2	27,5	37,1
310	42,6	24,8	37,2
320	44,0	21,8	37,2

Coefficients de dilatation en fonction de la température

TABLEAU 21

Concentrations de lacunes en fonction de la température.

Campagne Cd 11 "Descente"		Campagne Cd 12 "Montée"		Campagne Cd 12 "Descente"	
T °C	C _l x10 ⁵	T °C	C _l x10 ⁵	T °C	C _l x10 ⁵
93,2	3,1	95,9	0,2	97,3	0,3
105,7	- 2,0	106,8	- 1,4	107,8	1,1
117,1	- 0,3	118,1	- 1,9	116,5	- 2,5
127,2	- 2,1	128,6	- 2,0	125,7	- 1,8
139,6	- 1,5	140,8	- 0,7	137,1	0,0
149,7	1,8	151,2	- 1,2	147,4	0,8
164,4	- 2,2	161,0	- 2,0	157,0	1,7
175,2	- 0,3	173,3	- 1,2	169,0	1,5
187,5	1,6	187,5	2,8	178,8	2,4
194,0	5,9	196,8	5,2	190,5	4,9
204,0	6,5	209,0	6,3	200,9	5,7
214,0	7,2	217,7	8,2	212,4	6,8
225,2	10,4	230,1	11,9	221,9	10,3
234,5	13,0	236,6	11,7	236,1	11,0
243,5	13,8	247,5	11,3	247,9	16,5
255,6	17,4	261,9	14,7	260,2	19,4
266,8	17,4	274,5	21,9	270,5	23,3
279,9	23,6	283,8	26,5	278,2	28,0
288,6	26,1	295,8	27,0	288,3	33,2
299,0	30,2	307,3	33,7	300,6	36,1
306,1	31,3	318,3	35,7	306,6	40,5
312,6	39,1			318,3	44,7
321 (calcul)	42,0	321 (calcul)	40,1	321 (calcul)	49,6

TABEAU 22

	θ	$\sin^2 \theta$	$C_l (T_f)$ $\times 10^5$	$H_{fl} \text{ (eV)}$	$\Delta H_{fl} \text{ (eV)}$	$\exp \frac{S_{fl}}{k}$	$\Delta (\exp \frac{S_{fl}}{k})$	$\frac{S_{fl}}{k}$
Cd 12 "Montée"	53°21'	0,6438	40,1	0,42	0,02	1,44	0,9	0,4
Cd 12 "Descente"	53°18'	0,6429	49,6	0,42	0,02	1,78	0,6	0,6

Paramètres de formation des lacunes dans le cadmium

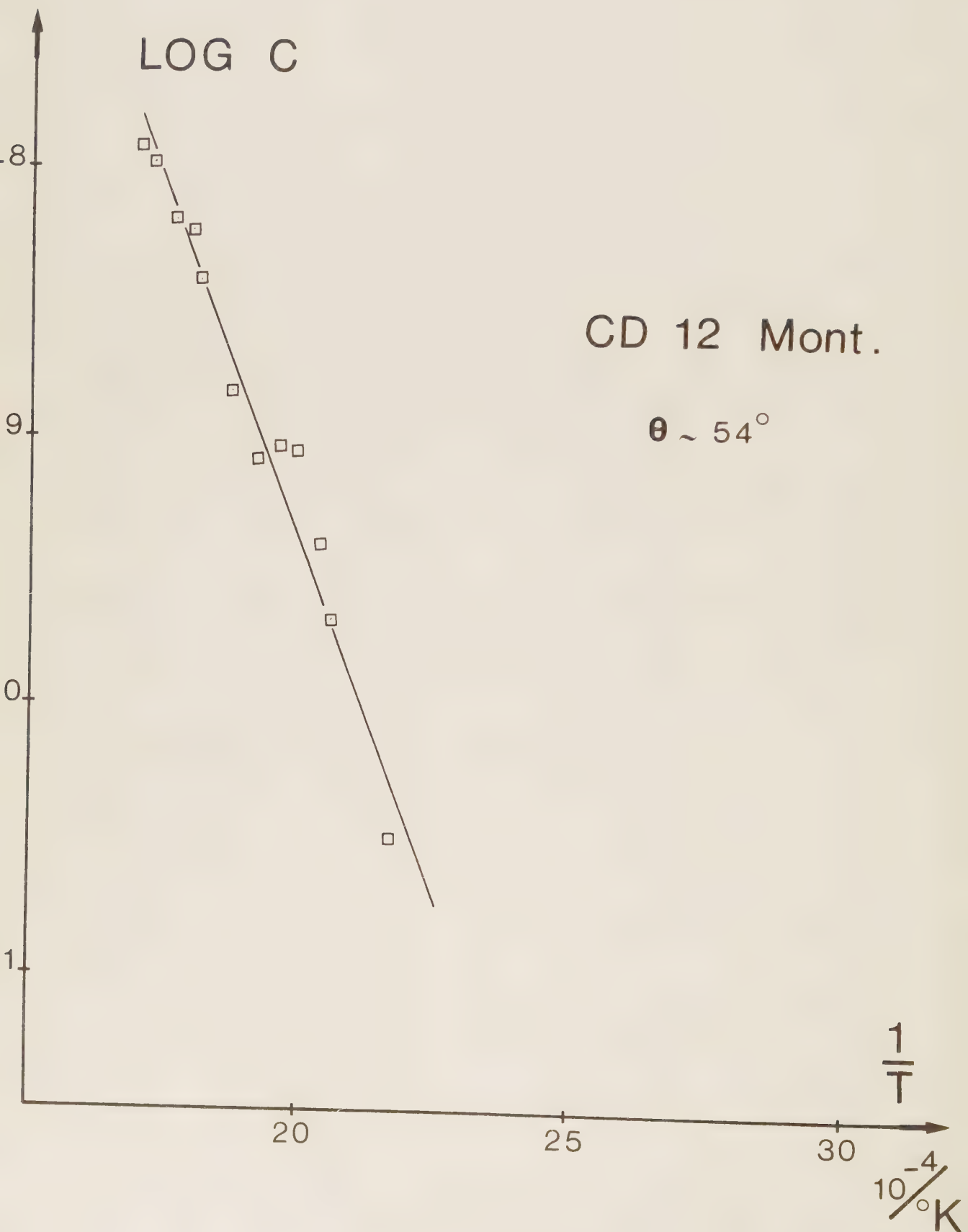


FIG. 23

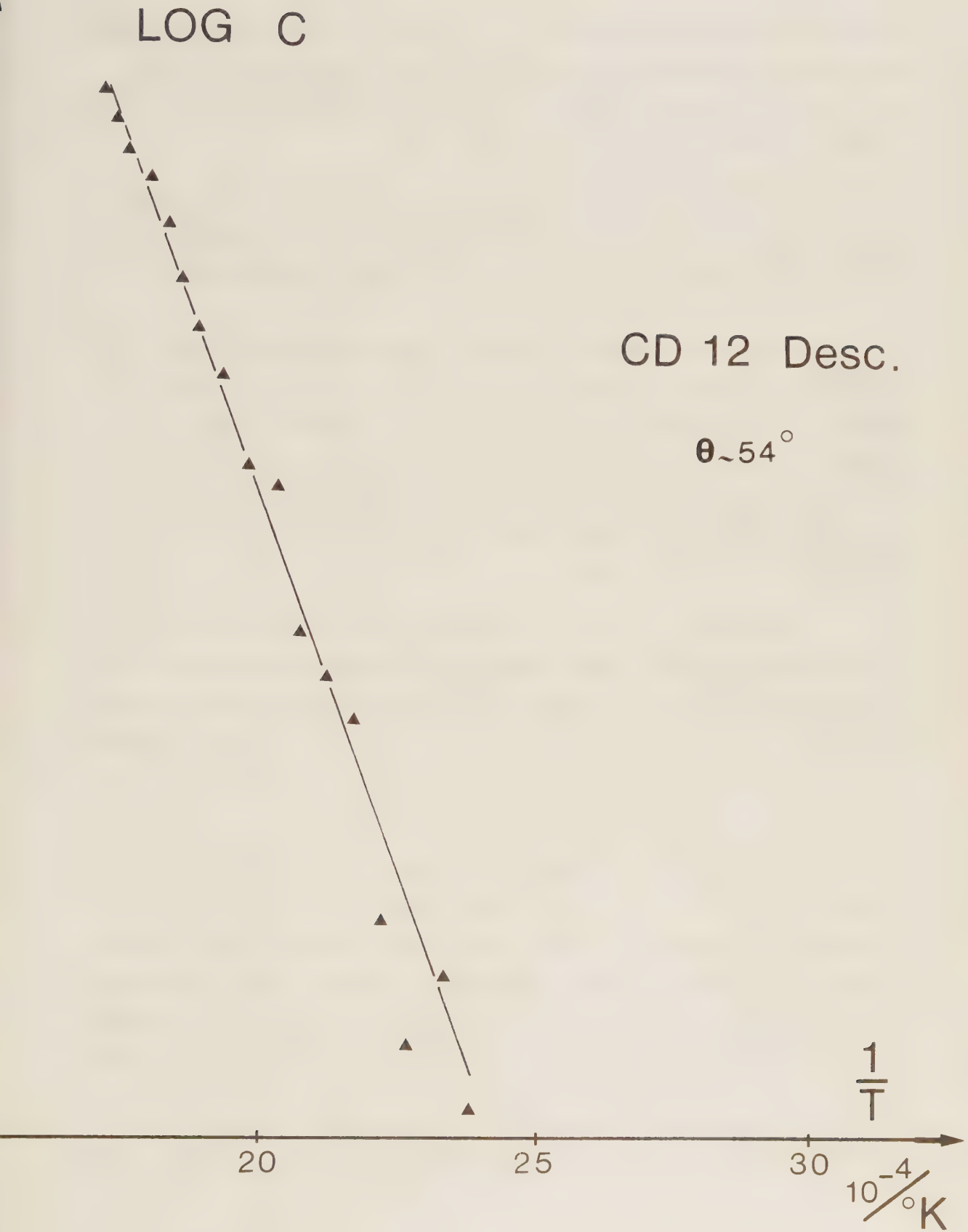


FIG. 24

cients de dilatation principaux $\alpha_{//}$, $\alpha_{\perp}$ à α_{θ} . Les différentes courbes de cette figure permettent d'apprécier l'anisotropie de dilatation. Une valeur de $0,5 \cdot 10^{-6}$ semble être une limite maximale de l'incertitude absolue de détermination de ces coefficients.

Les concentrations de lacunes obtenues à partir des observations faites au cours des dernières campagnes Cd 11 et Cd 12 en fonction de la température sont rassemblées dans le Tableau 21.

Enfin le Tableau 22 présente les principales grandeurs caractérisant les défauts ponctuels calculées par la méthode développée au Chapitre 4 et appliquée à l'étude du cadmium. Figurent, dans ce tableau, les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie de formation des lacunes H_{fl} et S_{fl} ainsi que les incertitudes correspondantes et les valeurs des concentrations de lacunes calculées à la température de fusion du cadmium.

En effet, l'allure linéaire des courbes des figures 23 et 24 représentant les logarithmes népériens des concentrations de défauts en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la campagne Cd 12 permet de préciser l'existence d'un seul type de défaut qui est lacunaire puisque les concentrations calculées à partir des expressions (4.6) donc (4.1) sont positives.

Il est alors intéressant d'appliquer aux résultats présents le calcul utilisé par Von GUERARD (1974) dans le cas de l'aluminium et décrit au § 2.2.2.2. Ce calcul fait intervenir la présence de lacunes et de bilacunes à l'équilibre thermodynamique à haute température. En supposant connue l'enthalpie de formation de la monolacune par des mesures d'annihilation de positons, le calcul de l'enthalpie de formation de la bilacune et des entropies de formation de la monolacune et de la bilacune se fait par ajustement, par une méthode de moindres carrés, de la courbe représentant les concentrations de défauts mesurées en fonction de la température à une expression du

type :

$$\frac{\Delta N}{N} = \exp\left(\frac{S_{f1}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{f1}}{kT}\right) + 12 \exp\left(\frac{S_{f21}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{f21}}{kT}\right)$$

L'application de ce calcul aux résultats obtenus en imposant pour valeur de l'enthalpie de la monolacune dans le cadmium celle donnée par McKEE (1972) $H_{f1} = 0,39$ eV conduit, avec une variance de $1,1 \cdot 10^{-9}$, à l'expression :

$$\frac{\Delta N}{N} = 1,08 \exp\left(-\frac{0,39}{kT}\right) + 53,0 \exp\left(-\frac{0,80}{kT}\right)$$

où kT est exprimé en eV.

L'énergie de liaison apparente trouvée pour la bilacune $H_L = -0,02$ eV est, du fait de son signe négatif et de son ordre de grandeur, en complet désaccord avec les valeurs données par SIMON (1973) où $0,11 \text{ eV} < H_L < 0,13 \text{ eV}$.

Par ailleurs un ajustement analogue mais effectué cette fois en laissant varier l'enthalpie de formation H_{f1} , conduit au résultat suivant :

$$\frac{\Delta N}{N} = 1,68 \exp\left(-\frac{0,418}{kT}\right) + 16,2 \exp\left(-\frac{0,80}{kT}\right)$$

avec une variance de $1,7 \cdot 10^{-10}$.

Au vu de ces deux résultats, il n'est pas possible, avec la précision expérimentale de cette étude, de mettre en évidence la présence de bilacunes et, a fortiori, de complexes lacunaires à l'équilibre dans le cadmium.

L'enthalpie et l'entropie de formation des défauts détectés sont alors attribuées aux monolacunes.

5.4 - DISCUSSION.

5.4.1 - L'observation des tableaux 17, 18 et 19 met en évidence deux phénomènes de stabilisation que l'on peut analyser séparément, bien que leurs actions se superposent.

Tout d'abord l'observation des tableaux 17 et 18 montre que les valeurs obtenues à température croissante pour les dilatations relatives au cours des différentes campagnes ne sont vraiment reproductibles à la précision expérimentale près qu'à partir de la campagne Cd 11.

En effet les écarts observés entre les valeurs des dilatations relatives déterminées à une même température respectivement au cours des "montées" Cd 8 et Cd 12 sont fonction de cette température. Les dilatations relatives sont plus importantes pour la campagne Cd 8 que pour la campagne Cd 12 jusqu'à une température de l'ordre de 240 °C et au contraire plus faibles pour des températures comprises entre 240 °C et la température du point de fusion.

Il convient cependant de noter que la majeure partie de ce phénomène de stabilisation se produit au cours des premières campagnes. Les valeurs des dilatations relatives obtenues au cours de la campagne Cd 9 sont en effet déjà assez proches des valeurs obtenues lors de la campagne Cd 12 (Tableau 17) ; l'écart maximum entre les dilatations relatives respectives de chacune de ces deux campagnes étant de $3,5.10^{-5}$.

Cet effet est analogue à celui observé au cours de l'étude du barreau B₁.

L'interprétation de ce phénomène est décrite au § 3.5.1 et repose sur un réarrangement du réseau de dislocations existant dans l'échantillon, jusqu'à l'obtention d'une distribution stable telle que les effets observés sur la dilatation en fonction de la

température soient reproductibles.

5.4.2 - Le deuxième phénomène dont l'étude systématique a été négligée au cours des mesures effectuées sur les deux premiers barreaux est le raccourcissement de l'échantillon après chaque campagne de mesures, en particulier au cours des campagnes Cd 8 et Cd 9, comme le montre le Tableau 19. Ce raccourcissement se manifeste par un écart systématique entre les mesures de dilatations obtenues à température croissante et les mesures obtenues au cours du refroidissement d'une même campagne.

Ce phénomène présente trois caractéristiques principales :

- la diminution de longueur de l'échantillon se crée principalement dans le domaine haute température (200 à 320 °C).

- les écarts observés entre les mesures à température croissante et décroissante diminuent très fortement avec le nombre des campagnes successives, pour atteindre des valeurs qui se situent à la limite de la précision expérimentale (de l'ordre de 2.10^{-5}).

- alors que les écarts sont relativement constants entre 100 et 200 °C, leurs valeurs tendent à décroître entre 100 °C et la température ambiante. C'est ainsi que les courbes de dilatation obtenues à température croissante et décroissante après s'être écartées l'une de l'autre à haute température tendent légèrement à se rapprocher à basse température. Il est cependant important de noter que cette troisième caractéristique ne se vérifie qu'au cours des trois premières campagnes Cd 8, 9 et 10.

Cette diminution de longueur des échantillons après chaque campagne de mesures pourrait éventuellement s'interpréter par un mécanisme qui tendrait à donner à l'échantillon une forme de polyèdre inscriptible dans une sphère, pour minimiser son énergie de surface. Il pourrait ainsi y avoir contraction longitudinale des barreaux étudiés.

La définition de l'énergie libre γ_S d'une surface cristalline d'orientation donnée a été rappelée par V. LEVY (1970) : γ_S représente le travail réversible nécessaire pour créer une surface d'aire unité en maintenant constants le potentiel chimique des différents constituants, la température et le volume.

Une des principales méthodes utilisées pour la mesure de l'énergie de surface des métaux est la technique du fluage nul. Cette méthode consiste à soumettre à une tension uniaxiale un fil chauffé à haute température. Si l'effet de cette tension uniaxiale est inférieur à celui de la tension superficielle, le fil se raccourcit ; dans le cas contraire, il s'allonge. La détermination de la charge critique qui équilibre exactement la force de rappel due à l'énergie de surface et qui annule la vitesse de fluage, permet de déterminer la valeur de γ_S .

En effet, si l'on considère un barreau monocristallin de section carrée, de côté l et de longueur L , de masse m , suspendu à l'une de ses extrémités et soumis à un poids Mg (Fig. 25a), la variation de l'énergie totale du système pour une déformation dL est, en supposant qu'il n'y a pas d'énergie emmagasinée par écrouissage :

$$dU = \gamma_S d(2l^2 + 4Ll) - (M + \frac{m}{2})g dL$$

Le premier terme est dû à la variation d'aire de la surface extérieure de l'échantillon au cours de la déformation et le second au travail des forces de pesanteur. La condition de fluage nul s'écrit $\frac{dU}{dL} = 0$, soit, en négligeant $\frac{l^2}{L}$ devant l et en supposant que la déformation a lieu à volume constant :

$$\gamma_S \approx \frac{(M + \frac{m}{2})g}{2l}$$

Tout se passe comme si une force $F_S = 2 \gamma_S l$ due à l'énergie de surface tendait à comprimer longitudinalement l'échantillon. Il est alors intéressant de comparer les ordres de grandeur de la force F_S , de la force due à la pesanteur et de la valeur de la limite élastique du métal étudié ; cette dernière dépend surtout de l'orientation du monocristal et de la température.

Le Tableau 23, extrait de l'article de V. LEVY (1970), donne l'énergie de surface moyenne γ_S pour différents métaux. Les difficultés de mesures de γ_S liées à l'anisotropie cristalline et surtout à l'influence critique de l'atmosphère environnante, font qu'il n'existe que peu de valeurs d'énergie de surface citées pour les métaux hexagonaux. Des mesures ont été tentées sur le rhénium par microscopie à émission ($\gamma_S = 2200 \text{ erg/cm}^2$) et sur le zinc, mais à basse température, par clivage ($\gamma_S = 100 \text{ à } 340 \text{ erg/cm}^2$).

La valeur $\gamma_S = 2000 \text{ erg/cm}^2$ semble être un ordre de grandeur satisfaisant pour la limite supérieure que l'on peut attribuer à l'énergie de surface dans le cas du cadmium. Il lui correspond une force F_S de l'ordre de 4.10^{-2} N .

Le travail de la force de pesanteur au cours de la contraction ΔL (Fig. 25b) peut s'écrire :

$$dU_p \approx \rho g l^2 \Delta L \cdot \frac{1}{4}$$

où ρ est la masse volumique du cadmium ($\rho = 7,996 \text{ g/cm}^3$ au point de fusion (CRAWLEY, 1968) et $\rho = 8,642 \text{ g/cm}^3$ à 26°C (TAYLOR, 1963)) et g l'accélération de la pesanteur. On suppose, pour ce calcul, que le volume $l^2 \Delta L$ de métal se répartit sur les faces latérales du barreau de manière à lui conserver une section carrée ; par ailleurs, une face latérale du barreau est supposée reposer sur un plan horizontal. Il correspond à ce travail une force $F_p = \rho g \frac{l^3}{4} \approx 2.10^{-2} \text{ N}$ dans le cas des barreaux B_1 , B_2 et B_3 ; F_p est donc du même ordre de grandeur que F_S .

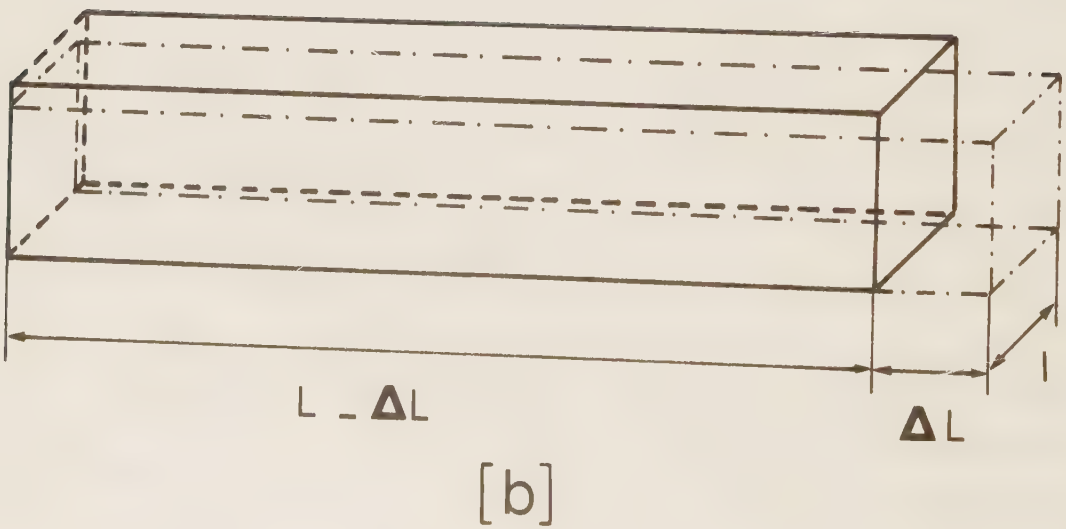
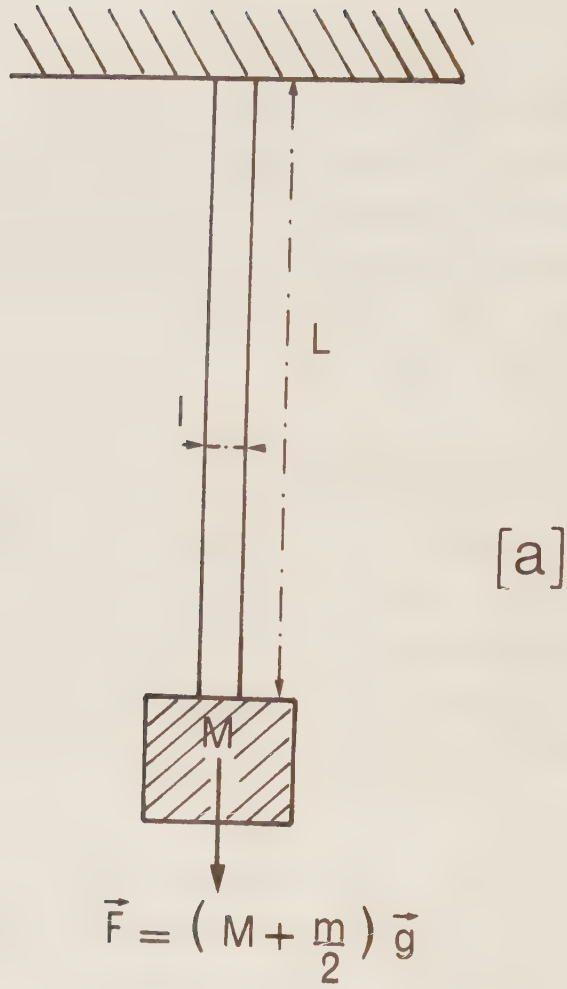


TABLEAU 23

Métal	Structure	γ_S erg/cm ²	Orientation	T °C	Atmosphère	Méthode
Al	C.F.C.	1140	moyenne	200	-	Recuit de pores
Cu	C.F.C.	1740	moyenne	1050	H ₂ -He	Fluage nul
Ag	C.F.C.	1100	moyenne	938	He	Fluage nul
Au	C.F.C.	1400	moyenne	1017	He	Fluage nul
Pt	C.F.C.	2300	moyenne	900	vide 10 ⁻⁵	Lissage rayures
Ni	C.F.C.	1920	moyenne	1250	Argon	Fluage nul
Co	C.F.C.	1970	moyenne	1354	He	Fluage nul
Fe(γ)	C.F.C.	2000	moyenne	1390	Argon	Fluage nul
Zn	H.C.	340	{0001}	- 78		Clivage
Re	H.C.	2200	{10 $\bar{1}$ 0}	2000	vide 10 ⁻¹²	Microscope à émission

Energies de surface γ_S

Cependant, pour que l'échantillon présente une déformation permanente, le module de la force $\vec{F}_S - \vec{F}_P$ doit excéder celui de la force correspondante à la limite élastique pour l'orientation cristallographique de l'axe du barreau.

Or les valeurs de la limite élastique pour le cadmium dépendent fortement de l'orientation et de la température. En effet, dans le cas d'un glissement basal, la cisssion critique résolue est de l'ordre de quelques dizaines de grammes par millimètre carré alors que, pour du glissement prismatique, la valeur atteinte est de l'ordre de 1 kg/mm^2 (BOČEK, 1964) (KRATOCHVIL, 1966) (KRASOVA, 1971). Des forces de 40 N pour le barreau B₃ et de 1000 N pour les barreaux B₁ et B₂ pour lesquels seuls les glissements prismatiques et pyramidaux sont possibles seraient alors nécessaires pour créer une déformation permanente des barreaux. Bien que ces valeurs soient assez fortement influencées par la température, les valeurs beaucoup plus faibles estimées pour $F_S = 4.10^{-2} \text{ N}$ mais surtout le fait que la diminution de longueur du barreau B₃ (pour lequel du glissement basal est possible) ne soit pas sensiblement différente de celle des barreaux B₁ et B₂, laissent à penser qu'un mécanisme lié à l'énergie de surface peut difficilement interpréter le phénomène de raccourcissement des échantillons décrit au § 5.4.2.

Par contre, un processus d'oxydation superficielle visible sur l'échantillon à la suite de différentes campagnes, permet de rendre compte de ce phénomène d'une façon très satisfaisante.

En effet, plusieurs auteurs, et en particulier BERGHEZAN et AMELINCKX (1961) dans le cas du zinc et MICHELL et OGILVIE (1966) dans le cas du cadmium, ont montré que l'oxydation de ces métaux se produit par la diffusion des atomes métalliques à travers la couche d'oxyde. Des lacunes demeurent alors en sursaturation dans le métal. G'SELL et CHAMPIER (1973) ont observé, dans le cas du cadmium, que cette sursaturation de lacunes entraîne la montée des lignes de dislocations et en particulier la montée de supercrans ainsi que le déve-

loppement de petites boucles de dislocation par absorption de lacunes. De plus, ces auteurs ont estimé la sursaturation minimale des lacunes qui peut produire la montée d'un supercran en écrivant que, pour un allongement donné du dipôle constituant le supercran, le travail de la force chimique (FRIEDEL, 1967, p. 107) est égal à l'augmentation de l'énergie propre du dipôle (NABARRO, 1952). La valeur ainsi obtenue est égale à :

$$\frac{C}{C_0} = 1,09 \pm 0,17$$

Quelle peut être alors l'influence de ces lacunes créées par oxydation de la surface de l'échantillon sur les mesures de dilatation et comment peut-on interpréter les trois caractéristiques du phénomène ci-dessus ?

Comme il a été dit au paragraphe (2.2.2.2), les lacunes créées en fonction de la température sur la surface latérale de l'échantillon ne peuvent être détectées par la méthode dilatométrique. Par ailleurs, le rôle négligeable attribué à la surface libre des échantillons dans l'émission et l'absorption des lacunes doit alors être remis en cause par l'oxydation lente de la surface. Ce phénomène hors d'équilibre injecte alors en permanence des lacunes à l'intérieur du métal si l'oxydation de la surface peut se poursuivre. Ces lacunes "non détectées" par la méthode dilatométrique, se superposent alors aux lacunes "détectées" créées en volume par montée des dislocations, de telle façon que la concentration de défauts tende vers la concentration à l'équilibre thermodynamique.

Les mesures de dilatations macroscopiques à température croissante ne sont sensibles qu'aux lacunes créées en volume et ignorent les lacunes créées par l'oxydation de la surface. Les concentrations de lacunes apparentes ainsi mesurées sont donc inférieures aux concentrations d'équilibre. Au contraire les mesures de dilatations à température décroissante correspondent à l'absorption par montée des dislocations des lacunes existant à l'équilibre dans le métal d'une part,

et des lacunes créées par l'oxydation d'autre part. En effet, le phénomène d'oxydation se produit aussi bien à température croissante qu'à température décroissante et, de plus, la couche d'oxyde joue le rôle d'une membrane semi-perméable qui se laisse traverser par les atomes du métal et retient les lacunes créées à l'intérieur de l'échantillon. Les concentrations de lacunes apparentes obtenues à partir des mesures à température décroissante sont donc supérieures aux concentrations d'équilibre.

L'oxydation du métal étant d'autant plus facile que la température est élevée permet d'interpréter la diminution de longueur des échantillons parallélépipédiques, principalement dans le domaine haute température. La perte des atomes métalliques servant à créer la pellicule d'oxyde est alors détectée par l'absorption des lacunes ainsi créées par montée des dislocations. Il s'ensuit alors une diminution de longueur de l'échantillon métallique.

Le fait que l'oxydation du métal se produit par diffusion des atomes métalliques à travers une couche d'oxyde en formation permet d'expliquer la diminution des écarts observés entre les courbes de dilatation obtenues à température croissante et décroissante au fur et à mesure que les campagnes se succèdent.

En effet la traversée par diffusion de la couche d'oxyde devient de plus en plus difficile lorsque son épaisseur augmente, ce qui tend à diminuer très fortement les effets de l'oxydation sur les concentrations de lacunes. La méthode dilatométrique permet de contrôler cet effet par comparaison des courbes de dilatations obtenues à température croissante et décroissante. Ces courbes étant pratiquement confondues à la limite de la précision expérimentale pour les dernières campagnes Cd 11 - Cd 12, les concentrations de lacunes à l'équilibre sont alors comprises entre les valeurs par défaut obtenues à température croissante et les valeurs par excès obtenues à température décroissante.

La troisième caractéristique du phénomène observé est la diminution dans le domaine basse température ($< 100^{\circ}\text{C}$) des écarts observés entre les mesures de dilatation obtenues au chauffage et au refroidissement au cours des premières campagnes d'étude du barreau B₃. Cet effet est alors certainement lié au phénomène décrit ci-dessus de stabilisation "basse température" observé principalement sur les mesures à température croissante et qui est dû à l'établissement d'un réseau stable de dislocations. Il est fort probable qu'à l'interface oxyde-métal se créent de nouvelles dislocations par suite de contraintes dues à des différences de dilatation entre l'oxyde et le métal. En adoptant une distribution stable, ces nouvelles dislocations ajoutées aux dislocations créées lors de l'élaboration du barreau peuvent alors expliquer l'effet observé.

L'oxydation en surface de l'échantillon appelle un certain nombre de remarques et soulève quelques problèmes importants.

Tout d'abord le phénomène d'oxydation décrit et étudié principalement sur le barreau B₃ se manifeste également au cours de l'étude des barreaux B₁ et B₂ si l'on compare les points établis au refroidissement des différentes campagnes aux valeurs correspondantes établies à température croissante.

De plus, l'élaboration de la couche d'oxyde se faisant par diffusion des atomes métalliques à travers cette couche et non par diffusion des atomes d'oxygène vers l'intérieur du métal, une pollution de l'échantillon par l'oxygène est à rejeter. En effet, une très légère attaque à l'acide nitrique dilué suffit pour faire disparaître immédiatement la pellicule d'oxyde observée et rendre à l'échantillon un aspect métallique "propre".

Deux questions se posent alors : Quelle peut être l'influence de la pellicule d'oxyde sur les mesures de paramètres par diffraction des rayons X et sur les mesures de longueurs? Cet effet d'oxydation hors d'équilibre peut-il fausser la détermination des paramètres de

formation des lacunes à l'équilibre thermodynamique ?

Une réponse à la première question peut tout d'abord être d'ordre purement expérimental dans la mesure où les valeurs paramétriques trouvées au cours des différentes campagnes sont apparues comme parfaitement reproductibles à la précision expérimentale près et que seules les mesures macroscopiques ont présenté les phénomènes de stabilisation décrits précédemment.

De plus, un calcul grossier permet de déterminer un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde. En effet, en supposant que le raccourcissement d'un échantillon de 50cm qui est de l'ordre d'une centaine de microns pour l'ensemble des campagnes d'étude soit dû à la perte d'atomes métalliques venus par diffusion s'oxyder sur la surface latérale, l'épaisseur de la pellicule d'oxyde ainsi formée est de l'ordre de 10^3 plans atomiques. Cette valeur peut alors être comparée à la profondeur de pénétration des rayons X à l'intérieur du cadmium décrite au paragraphe 2.2.2.3 et trouvée égale à quelques 10^4 plans atomiques. La comparaison de ces deux grandeurs permet de voir que les mesures de rayons X ne seront que très faiblement perturbées par la présence de la pellicule d'oxyde et il est donc normal que les valeurs trouvées au cours des différentes campagnes se superposent. Par ailleurs l'estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde permet d'apprécier le rapport des surfaces oxyde-métal d'une section droite d'un barreau $\frac{S_{\text{oxyde}}}{S_{\text{métal}}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Il paraît alors fort improbable que cette mince pellicule puisse, sans se fissurer, supporter les différences de dilatation entre le métal et l'oxyde et créer ainsi une éventuelle contrainte longitudinale capable d'expliquer le raccourcissement des échantillons.

De même d'éventuels frottements mécaniques entre le barreau et son support de graphite ne semblent pas fournir une interprétation satisfaisante du phénomène observé dans la mesure où ils n'en expliquent pas les différentes caractéristiques et en particulier la diminution de cet effet avec le nombre de campagnes successives.

Quelle pourrait être alors l'influence d'une sursaturation hors d'équilibre au voisinage de l'interface oxyde-métal sur la mesure de paramètre cristallin ?

Les calculs de G'SELL et CHAMPIER (1973) ont montré, comme il a été dit ci-dessus, qu'une sursaturation telle que $\frac{C}{C_0} = 1,09$ suffit à provoquer les montées de supercrans qui se développent par oxydation du cadmium. Or, en prenant comme volume de formation de la lacune la valeur $v_{f1} \approx 0,5$ v atomique, une sursaturation de lacunes $\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{1}{10}$ n'introduit qu'une correction de 2.10^{-6} sur la dilatation relative $\frac{\Delta a}{a_0}$, valeur inférieure à la précision expérimentale.

En conséquence, la présence de la pellicule d'oxyde permet pratiquement de mesurer des grandeurs microscopiques correspondant à l'équilibre thermodynamique et, après stabilisation de l'épaisseur de cette pellicule, d'encadrer les valeurs des concentrations de lacunes et des paramètres de formation entre les valeurs déterminées à température croissante et celles déterminées à température décroissante.

5.4.3 - Les paramètres de formation retenus figurent au Tableau 22.

La concentration de lacunes calculée à la température T_f est comprise entre 4 et 5.10^{-4} .

L'enthalpie de formation de la lacune est telle que :

$$H_{f1} = 0,42 \pm 0,02 \text{ eV}$$

L'entropie de formation de la lacune S_{f1} vaut :

$$S_{f1} = (0,5 \pm 0,6) k$$

A titre de comparaison, on peut rappeler que les mesures de résistivité à l'équilibre ont conduit à des valeurs de 0,38 à 0,39 eV (GERTSRIKEN, 1959 , HILLAIRET, 1969). Des mesures de variation de longueur à l'équilibre ont donné 0,42 eV (GERTSRIKEN, 1959) et enfin des mesures obtenues par annihilation de positons ont fourni $0,39 \pm 0,02$ eV (McKEE, 1972). Des déterminations précises effectuées également par mesure simultanée de variation de longueur et de paramètre cristallin mais par une méthode interférométrique sur des échantillons relativement de petites dimensions (5cm) ont conduit à une valeur de $0,40 \pm 0,02$ eV (FEDER et NOWICK, 1972). Une des plus récentes valeurs de H_{f1} a été fournie par des mesures de résistivité après trempe (SIMON, 1973) $H_{f1} = 0,42 \pm 0,03$ eV.

La valeur de l'enthalpie de formation de la lacune dans le cadmium déterminée par la présente étude est donc en bon accord avec les résultats expérimentaux antérieurs et avec les valeurs déduites des relations empiriques citées au § 1.4 et rassemblées dans le Tableau 4.

Les valeurs fournies pour l'entropie de formation sont plus dispersées. FEDER et NOWICK (1972) donnent $S_f = (0,3 \pm 0,4)k$, mais HILLAIRET (1969) par résistivité à l'équilibre propose $S_f = 1,7 k$. De même les concentrations de lacunes mesurées au voisinage du point de fusion vont de 4.10^{-4} (mesures présentes) et $5,6.10^{-4}$ (FEDER) à $2,9.10^{-3}$ (HILLAIRET).

Il semble toutefois que l'on retrouve, pour le cadmium, la tendance générale observée dans les métaux cubiques à faces centrées et également notée dans le magnésium, à savoir que la contribution des lacunes à la résistivité à haute température est trop importante par presque un ordre de grandeur, lorsqu'on la compare aux valeurs déterminées par mesures simultanées de longueur et de paramètre, ou par trempe).

La valeur relativement faible trouvée pour l'entropie de formation de la lacune dans le cadmium est cependant à rapprocher de

la valeur très faible trouvée dans le cas du magnésium qui indique, par conséquent, une perturbation légère des modes de vibrations dans le cas des métaux hexagonaux. Ces observations sont en accord avec les résultats de calcul de dynamique du réseau effectué par C. JANOT (1970).

-oOo-

CONCLUSION

Ce mémoire présente les résultats d'une étude des caractéristiques de formation des défauts lacunaires à l'équilibre thermodynamique dans un métal à structure hexagonale : le cadmium, par une méthode basée sur la comparaison des dilatations relatives macroscopiques et paramétriques déterminées sur de grands monocristaux.

Les résultats de cette étude sont en bon accord avec les différents travaux antérieurs effectués sur le cadmium et qui ont porté principalement sur l'énergie d'autodiffusion et l'énergie de formation des lacunes.

L'intérêt de la méthode dilatométrique appliquée à de grands monocristaux est d'être d'une part une méthode de mesures à l'équilibre thermodynamique, ce qui supprime les incertitudes liées aux techniques de trempe, et d'autre part de permettre une mise en évidence directe de la présence des défauts, contrairement à d'autres méthodes comme l'annihilation de positons où l'interprétation des mesures passe par l'élaboration de modèles de calculs toujours sujets à caution, ou même comme la méthode dilatométrique par interférométrie laser sur petits cristaux, technique employée par Feder et Nowick où la mise en oeuvre expérimentale des mesures de dilatations macroscopiques est toujours très délicate.

Ce travail a permis de préciser plusieurs points importants. Tout d'abord il est vérifié que la mise en évidence des défauts ponctuels par dilatométrie dans les métaux anisotropes ne peut se faire en utilisant des mesures issues de monocristaux différents puisque la répartition et la densité des dislocations existant dans chaque barreau et responsables de la création et de l'annihilation des défauts dépendent des conditions d'élaboration et d'utilisation des échantillons.

Cette difficulté a déjà été soulignée par FEDER et NOWICK (1972). Ces auteurs ont essayé d'en diminuer les effets en utilisant deux monocristaux d'orientation différente taillés dans un même monocristal.

Il n'est cependant pas certain que ces deux parties de cristal possèdent une distribution de dislocations identique et il semble encore hasardeux de regrouper les résultats issus de mesures réalisées sur deux échantillons différents et d'en tirer des résultats reproductibles concernant une éventuelle anisotropie de formation des défauts.

Une modification de la méthode dilatométrique classique a été mise au point. Elle permet, par des mesures réalisées sur un seul monocristal possédant un axe de croissance particulier, d'accéder aux concentrations de défauts à l'équilibre dans le métal et, par là même, aux énergie et entropie de formation de ces défauts.

Par ailleurs le rôle important de source de lacunes joué par une pellicule d'oxyde à la surface du métal a été mis en évidence. En effet, l'hypothèse selon laquelle l'oxydation se produit par diffusion des atomes métalliques à travers la couche d'oxyde, créant ainsi des lacunes en sursaturation dans le métal, permet une interprétation fort satisfaisante des différentes observations.

La méthode dilatométrique modifiée décrite dans ce mémoire est actuellement appliquée à l'étude d'autres métaux hexagonaux et, en particulier, au magnésium pour lequel la connaissance des paramètres de formation est encore fort controversée.

BIBLIOGRAPHIE

- ADDA Y., PHILIBERT J. - (1966) *La diffusion dans les solides*. P.U.F., Paris
- APEL K., HANTZSCH S., BRESCHER K.E. - (1967) *Z. Metallkunde*, 58, 6
- BATRA A.P. - (1967), *Phys. Rev.*, 159, 487
- BEEVERS C.J. - (1963), *Acta Met.*, 11, 1029
- BERGHEZAN A., FOURDEUX A., AMELINCKX S. - (1961), *Acta Met.*, 9, 464
- BIANCHI G. - (1968), *Thèse de docteur-ingénieur*, Université de Nancy
- BIANCHI G., MALLEJAC D., JANOT C., CHAMPIER G. - (1966), *C.R.A.S.*, 263, 1404
- BOCEK M., LUKAC P., SMOLA B., SVABOVA M. - (1964), *Phys. Stat. Sol.*, 7, 173
- BUESCHER B.J., GILDER H.M., SHEA N. - (1973), *Phys. Rev.*, B7, 2261
- CHAUDRON G. - (1972) *Monographies sur les métaux de haute pureté*. Masson et cie éd., p. 438
- CHHABILDAS L.C., GILDER H.M. - (1972), *Phys. Rev.*, B5, 2135
- COLTMANN R.R., KLABUNDE C.E., REDMAN J.K. - (1962) *J. Appl. Phys.*, 33, 3509
- COLTMANN R.R., KLABUNDE C.E., REDMAN J.K. - (1967), *Phys. Rev.*, 156, 715
- COMBRONDE J., BREBEC G. - (1972), *Acta Met.*, 20, 37
- CRAWLEY A.F. - (1968), *Trans. AIME*, 242, 2237
- DAMASK A.C., DIENES G.J. - (1963), *Point defects in Metals* - Gordon and Breach Science Publishers
- DELAPLACE J., HILLAIRET J., NICOUUD J.C., SCHUMACHER D., VOGL G. - (1968), *Phys. Stat. Sol.*, 30, 119
- ESHELBY J.D. - (1954), *J. Appl. Phys.*, 25, 255
- ESHELBY J.D. - (1957), *Proc. Royal Soc.*, A241, 376
- FEDER R., CHARBNAU H. - (1966), *Phys. Rev.*, 149, 464
- FEDER R., NOWICK A.S. - (1972), *Phys. Rev.*, 5, 1238-1244
- FEGREDO D.M. - (1965), *J. Inst. Met.*, 93, 268
- FRIEDEL J. - (1967), *Dislocations*. Pergamon Press, Oxford, p. 107
- FRANKLIN A.D. - (1972) dans CRAWFORD J.H., SILFKIN L.M. - *Point defects in solids*, V. 1, Plenum Press, N.Y.

- GERTSRIKEN S.D., SLVUSAR B.F. - (1958) *Phys. Met. Metallog. (USSR)*, 6, 103
- GERTSRIKEN S.D., SLVUSAR B.F. - (1957), *Ukr. Fiz. Zh.*, 2, 376 et
(1959), *Ukr. Fiz. Zh.*, 4, 137
- GILDER H.M., WALLMARK G.N. - (1969), *Phys. Rev.*, 182, 771
- GLYDE H.R. - (1967), *J. Phys. Chem. Sol.*, 28, 2061
- GRUNEISEN E., GOENS E. - (1924), *Z. Phys.*, 29, 144
- G'SELL C., CHAMPIER G. - (1973), *Mat. Sci. and Eng.*, 12, 203
- Von GUERARD B., PEISL H., ZITZMANN R. - (1974), *Appl. Phys.*, 3, 37
- HILLAIRET J., MAIRY C., ESPINASSE J., LEVY V. - (1970), *Acta Met.*, 18, 1285
- HILLAIRET J., MARTINET B., SCHUMACHER D. - (1969), *Phys. Stat. Sol.*, 34, 797
- HILLIARD J.E., AVERBACH B.L., COHEN M. - (1959), *Acta Met.*, 7, 86
- HIRSCHWALD W., SCHRODTER W. - (1967), *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 53, 392
- HUNTINGTON H.B., SHIRN G.A., WAJDA E.S. - (1952), *Phys. Rev.*, 87, 211
- JANOT C. - (1970) *Communication privée*
- JANOT C., BIANCHI G., GEORGE B. - (1968), *C.R.A.S.*, 267, 336
- JANOT C., MALLEJAC D., GEORGE B. - (1970), *Phys. Rev.* B2, 3088
- JAUMOT F.E., SMITH R.L. - (1956), *Trans. AIME*, 206, 137
- JETTE E.R., FOOTE F. - (1935), *J. Chem. Phys.*, 3, 605
- KANEL O.M., KRAFTMAKHER V.A. - (1966), *Sov. Phys. Sol. Stat.*, 8, 232
- McKEE B.T.A., TRIFTHAUSER W., STEWART A.T. - (1972), *Phys. Rev. Lett.*, 28, 358
- KRASOVA J., KRATOCHVILL P. - (1971), *Phys. Stat. Sol. (a)*, 7, 255
- KRATOCHVILL P., SMOLA B. - (1966), *Phys. Stat. Sol.*, 17, K91
- LEVY V., REGNIER P. - (1970), *Journal de Physique*, 31, C1 - 159
- LI C.H., WASHBURN J., PARKER E.R. - (1953), *J. Metals*, 197, 1223
- LIEMPT J.V. - (1935), *Z. Phys.*, 96, 534
- LIN T., DRICKAMER H.G. - (1954), *J. Chem. Phys.*, 22, 312
- LU S.S., CHANG Y.L. - (1941), *Proc. Phys. Soc.*, 53, 517
- MAHMOUD K.A., KAMEL R. - (1957), *Acta Met.*, 5, 476
- MAIRY C., HILLAIRET J., SCHUMACHER D. - (1967), *Acta Met.*, 15, 1258
- MALLEJAC D., - (1970), *Thèse de docteur-ingénieur, Université de Nancy*
- MAO C.W. - (1972), *Phys. Rev.*, B5, 4693
- MASUDA Y. - (1958), *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 597
- MAURY F. - (1973), *Thèse Paris XI*
- MICHELL D., OGILVIE G.J. - (1966), *Phys. Stat. Sol.*, 15, 83

- MILLER P.H., BANKS F.R. - (1942), *Phys. Rev.*, 61, 648
- MUCKERJEE K. - (1964), *Phys. Lett.*, 8, 18
- MULLEN J.G. - (1961), *Phys. Rev.*, 124, 1723
- NABARRO F.R. - (1952), *Advan. Phys.*, 1, 271
- NACHTRIEB N.H., HANDLER G.S. - (1954), *Acta Met.*, 2, 797
- NASKIDASHVILI I.A., DOLIDZE V.M. - (1957), *Akad. Nauk. (USSR)*, 18, 671
- NICOUD J.C. - (1971), *Thèse, Grenoble*
- NIHOUL J. - (1963), *Phys. Stat. Sol.*, 3, 2061
- O'NEAL T.N., CHAPLIN R.L. - (1968), *Bull. Am. Phys. Soc.*, 13, 254
- O'NEAL T.N., CHAPLIN R.L. - (1968), *Phys. Lett.*, 26A, 453
- OSIPOV K.A. - (1971), *Phil. Mag.*, 23, 167
- PEIFFER H.R., STEVENSON F.R. - (1963), *J. Appl. Phys.*, 34, 2804
- PETERSON N.L., ROTHMAN S.J. - (1967), *Phys. Rev.*, 163, 645
- PRICE P.B. - (1963), *Electron Microscopy and strength of crystals.*
Interscience publishers, p. 41
- QUERE Y. - (1967), *Les défauts ponctuels dans les métaux. Collection
des Monographies de Physique, Masson & Cie Ed.*
- RILEY D.P. - (1945), *Proc. Phys. Soc.*, 57, 486
- SAVITSKIY A.P., SAVITSKAYA L.K. - (1964), *Phys. Met. Metall.*, 18, 52
- SAVITSKIY A.P., SAVITSKAYA L.K. - (1964), *Phys. Met. Metall.*, 17, 86
- SCHRODTER W. - (1966), *Thèse Techn. Universität Berlin*
- SCHUMACHER D. - (1968), *Int. Conf. on Vac. and Int. in Metals, Jülich*
(1969) *Vacancies and interstitials in metals. North Holland Pub.*
Amsterdam, p. 889
- SEEGER A. - (1973), *J. Phys. F (Metal Phys.)* 3, 248
- SEEGER A., MEHRER H. - (1969), *Vacancies and interstitials in Metals,*
North Holland Pub., Amsterdam, p. 42
- SEIDMANN D.N., BALLUFFI R.W. - (1965), *Phys. Rev.*, 139, 1824
- SHARP J.V., MITCHELL A., CHRISTIAN J.W. - (1965), *Acta Met.*, 13, 965
- SHESTOPAL V.O. - (1966), *Sov. Phys. Sol. State*, 7, 2798
- SHEWMON P.G. - (1956), *Trans. AIME*, 206, 918
- SHEWMON P.G., RHINES F.N. - (1954), *Trans. AIME*, 200, 1021
- SHIRN G.A., WAJDA E.S., HUNTINGTON H.B. - (1953), *Acta Met.*, 1, 513
- SIMON J.P. - (1973) *Thèse, Grenoble*
- SIMON J.P., DELAPLACE J. - (1972), *J. Nucl. Mater.*, 42, 161

- SIMON J.P., MINIER C. - (1972), *Radiation Effects*, 13, 137
- SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - (1960), *Phys. Rev.*, 117, 52
- SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - (1960), *Phys. Rev.*, 119, 600
- SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - (1962), *Phys. Rev.*, 125, 862
- SIMMONS R.O., BALLUFFI R.W. - (1963), *Phys. Rev.*, 129, 1553
- SPRUSIL B. - (1963), *Phys. Stat. Sol.*, 3, K 86
- SPRUSIL B., VOSTRY P., PAMETNICKA I. - (1970), *Phys. Stat. Sol.*, 41, 425
- STEVENSON F.R., PEIFFER H.R. - (1964), *Phys. Stat. Sol.*, 4, 441
- STEVENSON F.R., PEIFFER H.R. - (1963), *Nature*, 200, 771
- STOHR J.F., REGNIER P., DUPOUY J.M. - (1971), *Mém. Sci. Rev. Mét.* LXVIII, 1, 49
- TAYLOR A., KAGLE B.J. - (1963) *Crystallographic data on metals and alloys structures*, Dover
- TSIEN ZEN K.R., WANG S.S., WANG Y.C. - (1965), *Acta Phys. Sinica*, 21, 2033
- TZANETAKIS P. - (1973), *Rapport D.E.A.*, Grenoble
- VOSTRY P., NOWACK V. - (1971), *Phys. Stat. Sol.* (a), 4, K203
- VOSTRY P., SIMON J.P., HILLAIRET J. - (1972), *Phys. Stat. Sol.* (b), 50, K75
- WAJDA E.S., SHIRN G.A., HUNTINGTON H.B. - (1955), *Acta Met.*, 3, 39

NOM DE L'ETUDIANT : GEORGE Bernard

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT D'ETAT EN SCIENCES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 16 03 1977

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

